



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

공학석사학위논문

상압 플라즈마 용사법을 이용한 핵융합로
대면부품용 텅스텐 피막의 기계적 물성 분석
및 개선 방안 연구

**Analysis & Improvement of Mechanical Property of
Tungsten Film Fabricated by Air Plasma Spray
for Nuclear Fusion Application**

2013년 2월

서울대학교 대학원

재료공학부

박 준 영

상압 플라즈마 용사법을 이용한 핵융합로
대면부품용 텅스텐 피막의 기계적 물성 분석
및 개선 방안 연구

**Analysis & Improvement of Mechanical Property of Tungsten Film
Fabricated by Air Plasma Spray for Nuclear Fusion Application**

지도교수 한 홍 남
이 논문을 공학석사 학위 논문으로 제출함

2012년 12월

서울대학교 대학원
재료공학부
박 준 영

박준영의 공학석사학위 논문을 인준함

2012년 12월

위원장 박 은 수 (인)

부위원장 한 홍 남 (인)

위 원 강 석 훈 (인)

초 록

최근 에너지 고갈 문제와 환경문제가 급증하면서, 핵융합 발전은 이를 해결할 수 있는 대체에너지원으로써 중요히 연구되고 있다. 본 연구의 목적은 불순물 및 헬륨 제거를 위해 차용된 핵융합로 디버터의 텅스텐 피막 대면재의 경도를 측정하고, 이 물성을 증가시킬 수 있는 방안을 찾는 것이다. 텅스텐 피막 제작법인 상압 플라즈마 용사법은 내부에 산화층을 갖는 스플랫 바운더리라는 유사 균열을 형성시킨다. 이 영역을 강화시키기 위하여 0.1Torr에서 800도, 950도 진공 열처리를 진행하였고, 스플랫 바운더리의 빈 공간을 제거할 수 있는 방식인 압력 열처리 또한 진행하였다. 기본 시편과 진공 열처리 시편, 압력 열처리 시편에 대한 미소 압입 시험을 시행, 각각 평균 1.546GPa, 1.518GPa, 2.189GPa로 측정되었다. 나노 압입 시험으로 스플랫 바운더리의 나노 경도가 스플랫 내부의 나노 경도보다 낮아지는 것과 스플랫 바운더리가 경도에 미치는 영향을 확인하였다. 단, 압력 열처리 시편의 위치 별 나노 경도 감소량은 다른 시편에 비해 작았다. EBSD를 통해 결정립 크기가 약 $1\mu\text{m}$ 임을 확인하였고, 스플랫 형성과정에 따른 층상구조와 주상구조를 발견하였다. 그러나 각 시편의 미세구조의 큰 차이는 확인할 수 없었다. 라만으로 각각의 시편의 산화 텅스텐의 결합을 확인한 결과,

기본 시편에서만 스플랫 바운더리에서 산화 텅스텐 피크가 발견되었고, 나머지 열처리 시편에서는 발생되지 않았다. 공초점 현미경을 도입하여 기본 시편과 압력 열처리 시편의 압흔 주변의 표면 거칠기를 측정하였다. 기본 시편의 거칠기는 $0.317\mu\text{m}$, 압력 열처리 시편의 거칠기는 $0.102\mu\text{m}$ 였다. 압력 열처리 이후 스플랫 바운더리에서 균열로 요철이 발생하는 비율이 낮아지는 것을 확인하였는데, 이것은 스플랫 간 결합력이 강화됨을 보여준다. 결과적으로 이번 연구를 통해서 상압 플라즈마 용사법으로 제작된 텅스텐 피막의 기계적 물성과 미세구조를 측정 및 관찰할 수 있었고, 압력으로 스플랫 바운더리의 빈 공간을 채우면서 열처리를 진행할 때, 텅스텐 내부의 산화층이 사라지며, 스플랫 간 결합력이 강해져 텅스텐 피막의 경도가 증가될 수 있다는 것을 확인하였다.

주요어 : 디버터, 상압 플라즈마 용사, 기계적 물성, 경도, EBSD, 나노 압입 시험, 미소 압입 시험, 텅스텐 피막, 압력 열처리

학 번 : 2011-20644

목 차

초록	i
목차	iii
List of Figures	v
List of Tables	x
1. 서론	1
2. 이론적 배경	8
2.1 핵융합로 디버터와 대면재	8
2.2 텅스텐 피막 제조법	13
2.2.1 여러 가지 텅스텐 피막 제작법	13
2.2.2. 상압 플라즈마 용사법	15
2.3 압입시험법	17
2.4 라만 분석	23
2.5 전자 후방 산란 회절 시험	24
3. 실험 방법	32
3.1 시편준비	32
3.2 미소 압입 시험	34
3.3 나노 압입 시험	35
3.4 라만 분석	36

3.5 전자 후방 산란 회절 시험 -----	37
3.6 공초점 현미경 측정 -----	38
4. 실험 결과 및 고찰 -----	39
4.1 기본 시편 경도 분석 -----	39
4.1.1 미소 압입 시험 분석 -----	39
4.1.2 나노 압입 시험 분석 -----	42
4.2 열처리 실험 분석 -----	47
4.2.1 열처리 과정 -----	47
4.2.2 라만 비교 분석 -----	52
4.2.3. EBSD 비교 분석 -----	56
4.3 열처리 시편 경도 비교 분석 -----	68
4.3.1 미소 압입 시험 비교 분석 -----	68
4.3.2 나노 압입 시험 비교 분석 -----	70
4.3.3 표면 거칠기 분석 -----	80
5. 결론 -----	84
참고문헌 -----	85
Abstract -----	89

List of Figures

Fig. 1 The prediction graph of energy consumption of the world[1]

Fig. 2 A schematic figure of DT reaction & Tritium production[1]

Fig. 3 Schematic of a Tokamak. The transformer induces the toroidal current, whose poloidal field confines the plasma; the outer poloidal-field coils position and shape the plasma; the toroidal-field coils provide the stabilizing field[4]

Fig. 4 The inside of a Tokamak[1]

Fig. 5 The structure of a stellerator. This structure has the divertor.[4]

Fig. 6 Cross section of a Tokamak. Divertor was located in the lower section.[9]

Fig. 7 The structure of a divertor of a Tokamak[10]

Fig. 8 A schematic figure of Air Plasma Spray

Fig. 9 (a) A graph of load-displacement curve (b) A schematic figure of a indent[18]

Fig. 10 The SEM image of berkovich tip[19]

Fig. 11 (a) Kikuchi diffraction pattern from SEM (b) EBSP [22]

Fig. 12 EBSD sytem[23]

Fig. 13 Index calculated by Voting scheme: (a) Recognition of diffraction band (b) Solution of diffraction band calculation (c) Index of crystal & zone-axis calculated by Voting scheme[26]

Fig. 14 (a) A image of a cross section of the as-coated W film by the Optical microscopy (b) Indents by micro-indentation (c) A SEM image of indents

Fig. 15 The result graph of micro-indentation of the as-coated W film

Fig. 16 The result of nano-indentation of the as-coated W film at $40\text{ }\mu\text{m}$ from the interface

Fig. 17 The result of nano-indentation of the as-coated W film at $130\text{ }\mu\text{m}$ from the interface

Fig. 18 The result of nano-indentation of the as-coated W film at $220\text{ }\mu\text{m}$ from the interface

Fig. 19 XRD result. This shows that WO_3 peaks decrease after annealing.[33]

Fig. 20 A process graph of the vacuum-annealing

Fig. 21 A process graph of the pressed-annealing

Fig. 22 The result of Raman spectroscopy of the as-coated W film.

#1 & #3 were the result of in-splat. #2 & #4 were the result of

on-splat boundary.

Fig. 23 The result of Raman spectroscopy of the vacuum-annealed W film. #1 & #3 were the result of in-splat. #2 & #4 were the result of on-splat boundary.

Fig. 24 The result of Raman spectroscopy of the pressed-annealed W film. #1 & #3 were the result of in-splat. #2 & #4 were the result of on-splat boundary.

Fig. 25 The SEM images of the specimens; 40 μm (Bottom), 130 μm (Middle), 220 μm (Top) from the interface

Fig. 26 EBSD analysis of the as-coated W film at 40 μm from the interface

Fig. 27 EBSD analysis of the as-coated W film at 130 μm from the interface

Fig. 28 EBSD analysis of the as-coated W film at 220 μm from the interface

Fig. 29 EBSD analysis of the vacuum-annealed W film at 40 μm from the interface

Fig. 30 EBSD analysis of the vacuum-annealed W film at 130 μm from the interface

Fig. 31 EBSD analysis of the vacuum-annealed W film at 220 μm

from the interface

Fig. 32 EBSD analysis of the pressed-annealed W film at $40\ \mu\text{m}$

from the interface

Fig. 33 EBSD analysis of the pressed-annealed W film at $130\ \mu\text{m}$

from the interface

Fig. 34 EBSD analysis of the pressed-annealed W film at $220\ \mu\text{m}$

from the interface

Fig. 35 The result of micro-indentation of the specimens

Fig. 36 The result of nano-indentation of the vacuum-annealed W

film at $40\ \mu\text{m}$ from the interface

Fig. 37 The result of nano-indentation of the vacuum-annealed W

film at $130\ \mu\text{m}$ from the interface

Fig. 38 The result of nano-indentation of the vacuum-annealed W

film at $220\ \mu\text{m}$ from the interface.

Fig. 39 The result of nano-indentation of the pressed-annealed W

film at $40\ \mu\text{m}$ from the interface

Fig. 40 The result of nano-indentation of the pressed-annealed W

film at $130\ \mu\text{m}$ from the interface

Fig. 41 The result of nano-indentation of the pressed-annealed W

film at $220\ \mu\text{m}$ from the interface

Fig. 42 The result graph of nano-indentation of in-splat of the specimens

Fig. 43 The result graph of nano-indentation of on-splat boundary of the specimens

Fig. 44 The result graph of the roughness of the as-coated W film & the pressed-annealed W film

Fig. 45 Images of the roughness analysis of the indents of the as-coated W film by the Confocal microscopy

Fig. 46 Images of the roughness analysis of the indents of the pressed-annealed W film by the Confocal microscopy

List of Tables

Table 1 Grain size of the specimens

1. 서론

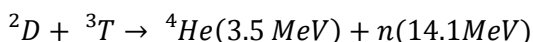
산업혁명 이후, 세계 인구수는 급격히 증가하고 있으며 이에 따라 에너지 수요도 증가하고 있다. 세계 에너지 자문위원회에 따르면, 에너지 소비를 제어할 장치가 없을 시, (그림 1)에서 알 수 있듯이 2100년에는 에너지 소비량이 현재보다 약 4배이상 증가할 것이라 한다.[1] 이와 같은 추세 속에 주 에너지원인 화석연료는 고갈문제가 대두되고 있으며, 또한 많은 사용으로 온실문제와 같은 환경문제를 발생시키고 있다. 이에 많은 연구자들이 이를 대체할 수 있는 에너지를 개발하려고 하고 있다.

전력 생산 방식의 65%가 가스, 석유, 석탄과 같은 화석연료를 사용하는 화력발전이다. 그러나 위에서 언급하였듯 화석연료는 앞으로 증가할 에너지 수요 및 환경오염 문제를 감당하기 어려울 것으로 생각된다. 이에 대체적 방안이 우라늄의 핵분열을 이용하는 원자력 발전이었다. 현재 약 17%의 전력이 원자력으로 생산되고 있다. 원자력 발전은 온실가스와 같은 부산물이 없다. 그러나 방사성 폐기물과 발전 시설 붕괴 시 발생하는 위험은 원자력 발전의 가장 큰 문제이다.[1] 2011년 일본 동북부 대지진으로 인한 후쿠시마 원자력 발전소의 파괴로 이 문제는 현실화되면서 많은 사람들이 원자력 확장에 우려를 표하고 있다.

태양전지, 풍력과 같은 대체에너지원이 개발 중이지만, 이러한 자연에너지원들은 사용환경에 따라 발전 가능성이 달라지며, 앞으로 증가할 에

너지 수요를 공급하기에는 에너지 효율이 낮다. 이와 같은 상황 가운데 수소를 이용하는 핵융합은 화석연료 대체 에너지원으로 대두되고 있다.

핵융합 발전은 물에서 얻을 수 있는 중수소(D)와 리튬(Li)에서 얻을 수 있는 삼중수소(T)의 결합을 이용한다. 이 융합으로 헬륨(He)과 중성자(n)가 발생한다. 이때의 질량감소로부터 질량-에너지 변환 식에 따라 발생하는 에너지를 중성자가 가지게 된다. 이 중성자를 핵융합로 주위의 흡수 매질에서 흡수하여 증기에너지로 바꾸고 이를 이용하여 터빈을 돌려 전기에너지를 생산한다.(그림 2) [2]



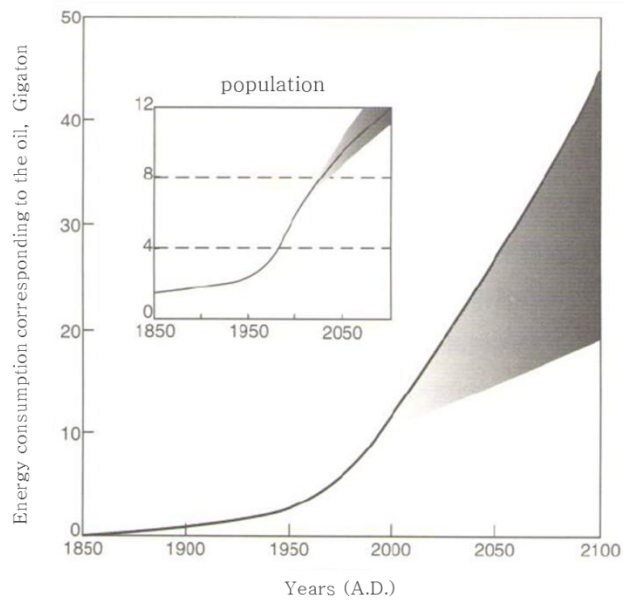
나오는 부산물은 He이며, 삼중수소의 반감기는 12.3년이라 상당히 빠르게 붕괴되어, 원자력발전에 비해 방사능 문제도 적다. 에너지원은 물과 리튬에서 얻을 수 있어, 연료 공급문제에도 큰 문제가 없다. 이에 차세대 에너지원으로써 핵융합은 각광을 받고 있으며, 한국도 차세대 초전도토카막핵융합연구장치의 건설과 범세계적 대형 핵융합 개발 계획인 국제 핵융합 실험로 프로젝트에 참여하면서 연구에 박차를 가하고 있다.[1]

핵융합이 가능하게 하려면, 중수소와 삼중수소를 고온의 플라즈마 상태로 만들어야 한다. 플라즈마의 온도는 약 1억℃(대기밀도 환산 시 약 3000℃)가 되어야 하는데, 이 온도를 담을 수 있는 구조의 가장 유력한 후보는 토카막이다. 토카막은 자기장을 이용하여 플라즈마를 가두어, 핵융합로 내벽에 플라즈마가 닿지 않도록 하는 구조를 가지고 있다. (그림

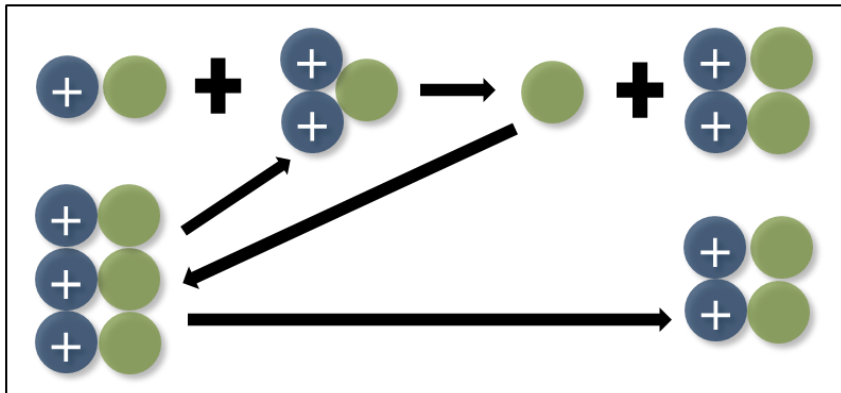
3-4) 그럼에도 불구하고 플라즈마 복사열로 인하여 내벽도 약 1000 ℃ 이상으로 상승하게 된다. 이에 고온에서 견딜 수 있는 핵융합로 내장재 개발에 대한 연구가 필요한 실정이다.[1, 3, 4]

현재 사용가능성이 가장 높은 대면 재료 후보는 텅스텐 피막으로 알려져 있다. 높은 녹는점(3422℃)을 갖는 텅스텐은 다른 재료에 비해 열적 안정성이 높기 때문이다.[5, 6] 다만 텅스텐으로 대면재료 전체를 만들기 어렵기 때문에 주로 피막을 형성하여서 사용하려 한다. 이에 본 연구에서는 핵융합로 디버터(Divertor) 대면 재료의 후보인 상압 플라즈마 용사법(Air Plasma Spray, APS)으로 제작된 텅스텐 피막의 기계적 물성을 연구하고자 한다.

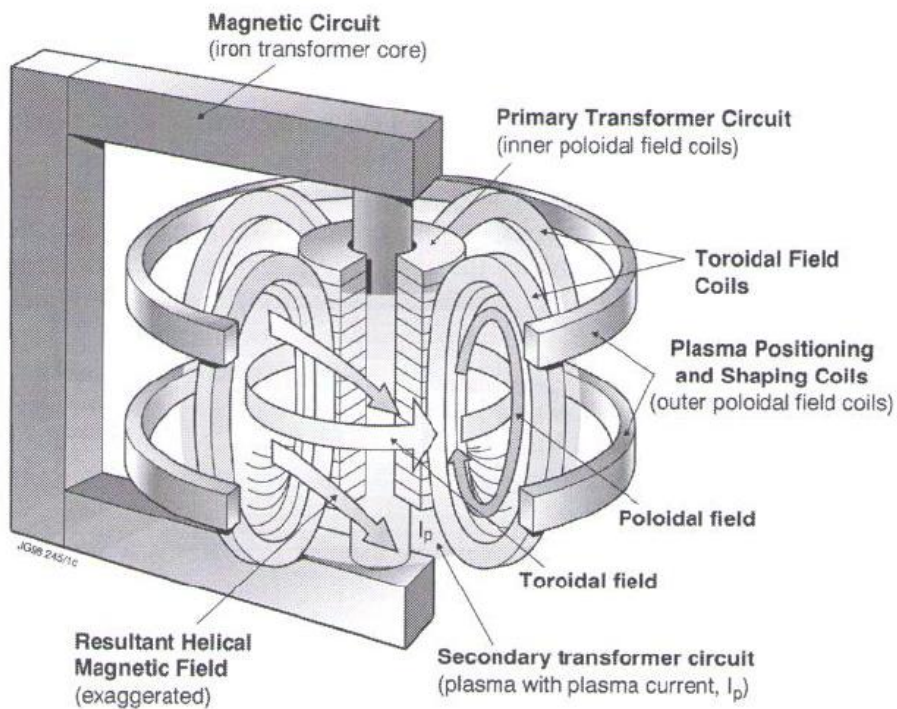
상압 플라즈마 용사법으로 제작된 텅스텐 피막의 주요 특징인 스플랫 바운더리(Splat boundary)가 텅스텐 피막의 기계적 물성에 주는 영향력을 미소 압입 시험과 나노 압입 시험을 활용하여 분석하려고 한다. 압입 실험을 통하여 기계적 물성을 확보하고, 진공열처리나 압력열처리를 통해 피막의 물성의 변화가 있는지 분석하려고 한다. 이와 같은 분석들이 핵융합로 대면 부품 분석 연구에 기여할 것이라 사료된다.



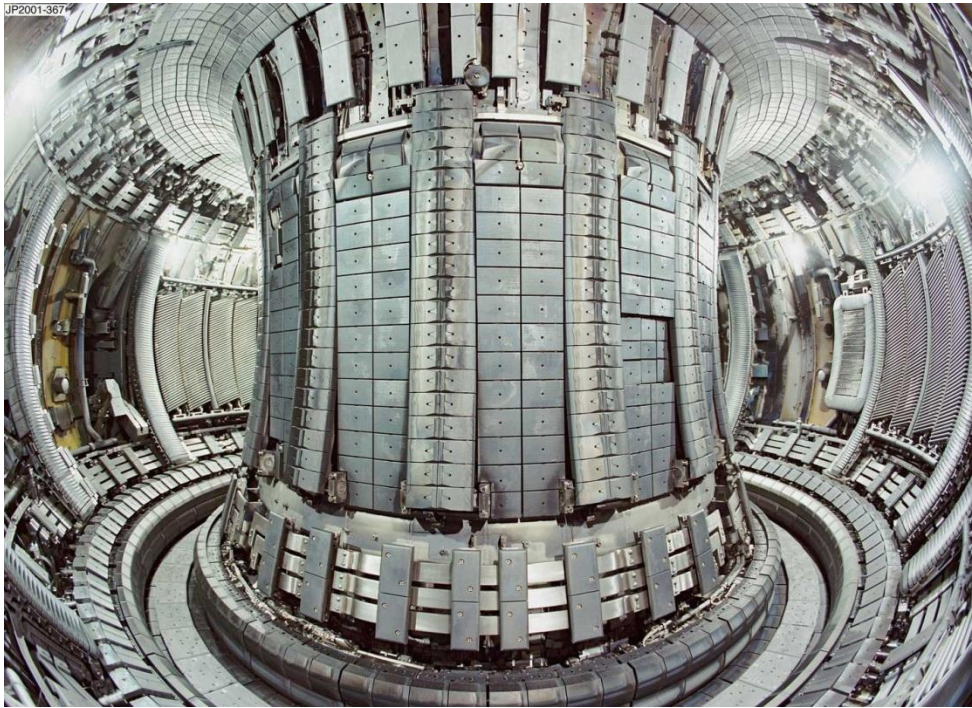
(Fig. 1) The prediction graph of energy consumption of the world[1]



(Fig. 2) A schematic figure of DT reaction & Tritium production [1]



(Fig. 3) Schematic of a Tokamak. The transformer induces the toroidal current, whose poloidal field confines the plasma; the outer poloidal-field coils position and shape the plasma; the toroidal-field coils provide the stabilizing field [4]



(Fig. 4) The inside of a Tokamak[1]

2. 이론적 배경

2.1 핵융합로 디버터와 대면재

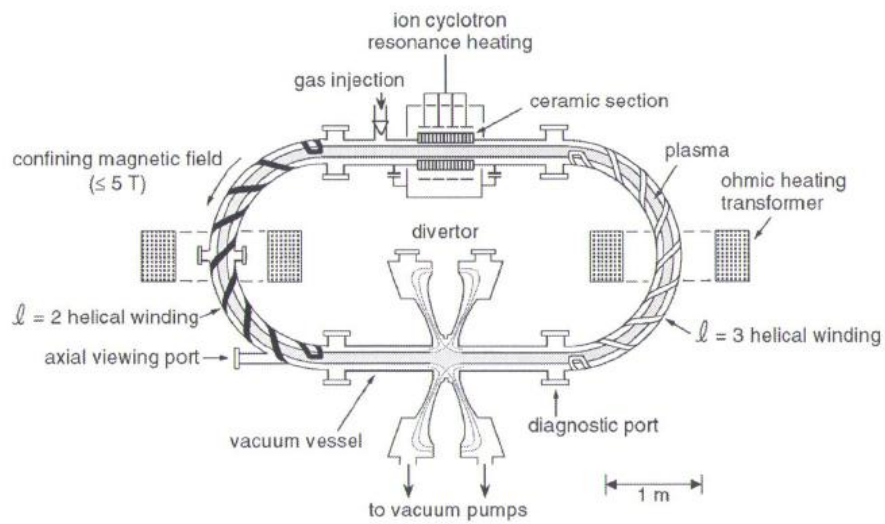
핵융합 발견 이후, 연구자들은 핵융합을 발생시킬 수 있는 자장가둠과 관성가둠 방식을 제안하였다. 지금까지의 연구 결과 자장가둠이 관성가둠에 비해 안정한 핵융합이 가능한 것으로 의견이 모아지고 있다. 이에 따라 자장가둠의 핵융합이 가능하게 하는 장치 모델들이 등장하였다. 그 중 가장 효율이 좋은 모델로 판명된 것은 토카막(Tokamak)이다.(그림 4) 토카막 초기 모델에 경우, 핵융합에서 발생하는 재인 헬륨과 기타 불순물을 제거할 수 있는 부분이 존재하지 않았다. 내부에 불순물의 농도가 높아지면, 플라즈마의 에너지가 불순물의 온도를 높이는 역할을 하게 되면서, 플라즈마 자체의 온도는 낮아진다. 이에 따라 고온의 플라즈마는 붕괴되고, 핵융합 반응은 일어나지 않게 된다.[1]

이러한 이유로 헬륨과 불순물을 제거할 수 있는 장치가 요구되었다. 또한 플라즈마가 핵융합로 챔버에 직접적인 접촉을 막고 특정 지역에만 부딪히게 하여, 그 열을 이용할 수 있는 장치가 요구되었다. 이에 이전 자장가둠 모델이었던, 스텔러레이터(Stellarator)에 존재하던 장치를 활용하게 된다.(그림 5) 스텔러레이터는 자장을 변화시켜, 특정한 영역으로 플라즈마를 이동시키는 방식을 이용했는데, 이 장치를 디버터라고 부른다. 위에서 언급된 토카막의 문제들을 해결하고자, 이 디버터를 토카막 하단

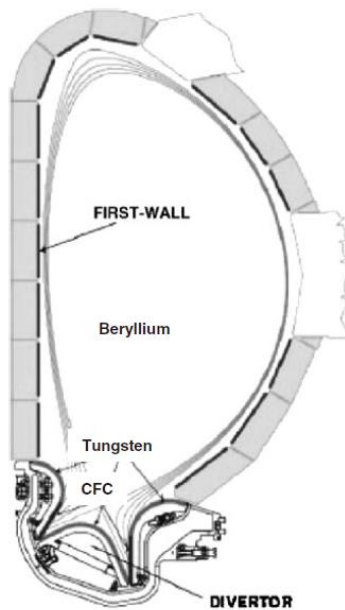
부에 차용하게 되었다.(그림 6-7) [4, 7-10]

불순물 제거와 플라즈마 열 제거가 디버터의 주 목적이 되면서, 디버터에 사용되는 재료에 관한 연구들이 진행되고 있다. 플라즈마와 직접적으로 충돌하는 영역이기에 고온의 열을 견딜 수 있는 대면재의 개발이 필요하다. 대면재료의 후보로는 베릴륨과, 탄소섬유복합재(Carbon Fiber Composite, CFC), 텅스텐 등이 있다. 이 중 베릴륨은 낮은 원자번호를 가진 재료이며, 복사손실을 낮출 수 있어 제일벽 대면재로 사용될 예정이다. 탄소섬유복합재는 낮은 원자번호를 가지면서도, 고온에서 잘 견딜 수 있는 재료이기 때문에, 현재 토카막의 디버터 대면재로 주로 사용될 예정이다. 특히 이 재료는 열충격에 강하고, 높은 열전도도를 가지고 있어 대면재로써 사용이 용이하다.[9, 11]

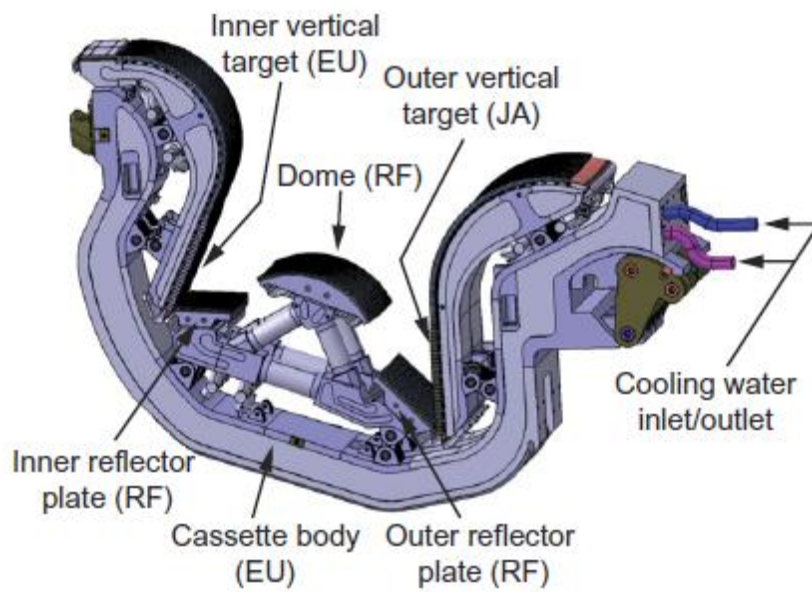
그러나 탄소섬유복합재는 삼중수소 리텐션(Retention)문제에 취약하다. 삼중수소 리텐션이란, 방사성을 띤 삼중수소가 크랙과 같은 재료의 결함으로 스며드는 현상이다. 삼중수소가 대면재에 일정 깊이 이상 스며들게 되면 방사능을 띠게 되기 때문에 리텐션 문제는 중요히 다루어지고 있다. ITER에서 정한 대면재가 흡수하는 삼중수소의 양은 연간 약 700g으로 지정하였는데, 탄소섬유복합재는 이를 쉽게 넘어선다. 이에 따라 치밀한 조직을 가지면서, 녹는점이 높은 텅스텐이 높은 원자번호를 가진 원소임에도 불구하고 삼중수소 흡수량이 적고, 고온에서 잘 견딜 수 있는 재료이기 때문에 디버터 대면재에 적합한 후보로써 자리잡고 있다.[12, 13]



(Fig. 5) The structure of a stellarator. This structure has a divertor.[4]



(Fig. 6) Cross section of a Tokamak. Divertor was located in the lower section.[9]



(Fig. 7) The structure of a divertor of a Tokamak [10]

2.2 텅스텐 피막 제조법

2.2.1 여러 가지 텅스텐 피막 제조법

텅스텐은 높은 녹는점과 낮은 삼중수소 흡수율을 가지면서도, 높은 열전도도를 가져 방열재로 열에너지를 빠르게 전파할 수 있어 대면재로 사용하기에 알맞은 재료이다. 그러나 텅스텐은 재료의 변형이 어려워 벌크 블록 자체를 대면재로 사용하기에는 제조적 측면에서도 불리하며, 이에 따라 비용적 측면에서도 불리하다. 이에 텅스텐블록보다 구리, 스테인리스강, 탄소섬유복합재 등과 같은 방열재에 텅스텐 피막을 형성하여 대면재로 사용하려는 연구가 진행 중이다. 피막을 형성하는 방법으로는 크게 납땜(Brazing), 열간 정수압 소결법(Hot isostatic pressing, HIP), 주조(Casting), 플라즈마 용사법(Plasma spray)으로 네 가지가 있다.[13]

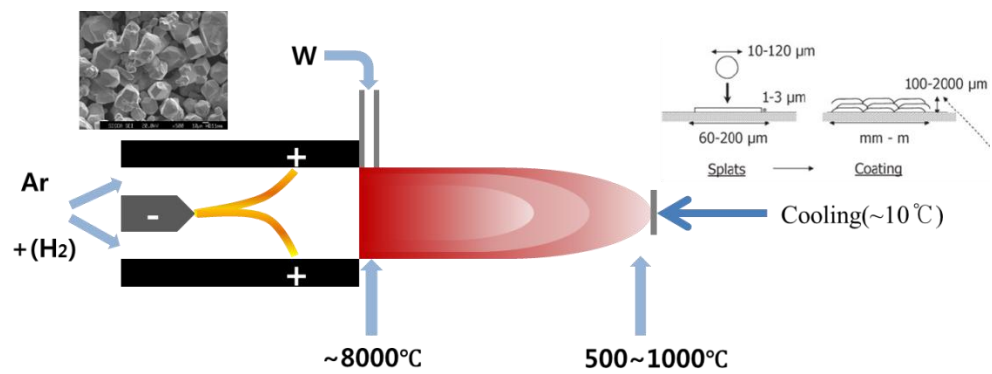
납땜은 텅스텐과 방열재보다 낮은 녹는점을 가지는 TiC와 같은 중간 물질을 녹여, 텅스텐과 방열재를 연결시키는 방식이다. 대면재 자체가 1000도 이상의 고온 온도에서 사용되어, 텅스텐과 방열재 사이의 물성 차로 인한 응력으로 연결부분이 취약점으로 작용하여 연결이 끊어질 수 있다는 단점이 있다. 열간 정수압 소결법은 텅스텐 가루를 높은 온도에서 정수압을 가하여 만드는 방식으로 내부의 기공과 같은 결함이 적고, 밀도가 높은 피막을 형성할 수 있는 방식이다. 주조는 구리 방열재에 텅스텐 피막을 형성할 때 사용하는 방식으로, 용융된 구리를 텅스텐 표면에 부어 굳히는 것으로 구리의 높은 습윤성을 이용한다.[13, 14]

이와 같은 다양한 방식들로 텅스텐 피막을 형성하는 방법이 있지만, 비용적 측면, 넓은 면적의 피막을 빠르게 형성할 수 있다는 점, 방열재 부착작업이 없는 점, in-situ 방식으로 손상된 부분을 보완할 수 있는 점으로 비추어 볼 때 플라즈마 토치를 이용한 플라즈마 용사법이 텅스텐 피막을 형성하는 방법이 있어 가장 합리적인 방식이라고 할 수 있다.[15] 플라즈마 용사법에 대해 다음 2.2.2에서 설명하도록 하겠다.

2.2.2 상압 플라즈마 용사법

플라즈마 용사법은 용사법(Thermal spray)방식의 일종으로 플라즈마 토치에서 발생하는 플라즈마에 금속 분말을 용융된 상태로 만들어 준비된 기판에 부착시키는 방식이다. 플라즈마의 토치에서 출발하는 플라즈마의 온도는 약 8000도 이상이기 때문에, 녹는점이 높은 텅스텐도 쉽게 용융된다. 플라즈마에 투입된 텅스텐 분말들은 기판을 향해 가속되면서 순간적으로 용융되고, 이동 중 플라즈마 온도 감소로 인해 부분적으로 응고가 진행되다가, 기판에 스플랫(Splat)을 형성하며 부착되어 냉각되면서 고체 상태로 피막을 형성하게 된다.[16] (그림 8)

플라즈마 용사법의 방법에는 상압 플라즈마 용사법(Air Plasma Spray, APS)와 진공 플라즈마 용사법(Vacuum Plasma Spray, VPS)가 있다. [16] 진공 플라즈마 용사법에 경우, 상압 플라즈마 용사법과 달리 진공 챔버에서 용사를 진행해야 하기 때문에 비용이 증가하고, 넓은 면적의 피막을 형성하기가 어렵다. 상압 플라즈마 용사법을 이용하여 텅스텐의 피막을 형성하는 것이 유리하다. 이에 따라 본 연구에서는 상압 플라즈마 용사법을 이용하여 F82H강 기판 위에 텅스텐 피막을 형성한 대면재에 대한 실험을 진행하려고 한다.



(Fig. 8) A schematic figure of Air Plasma Spray

2.3 압입 시험법

압입 시험법은 기계적 물성 중에서 재료의 변형에 대한 저항성을 나타내는 경도를 측정할 수 있는 기본적인 실험 방법이다. 1900년에 브리넬 경도 측정을 시작으로 압입 시험법은 경도를 측정하는 방법을 발달하여, 최근에는 미소(Micro) 압입 시험과 나노(Nano) 압입 시험과 같이 국소 부위의 경도를 측정하기에 이르렀다. 우선 나노 압입 시험(Nanoindentation)은 극히 미세한 영역의 기계적 성질을 직접적으로 평가할 수 있는 재료 시험법 중의 하나이다. 시료 표면에 형성된 압흔의 크기는 수평방향으로 수십~수백 나노미터(nm), 깊이는 수십 나노미터 정도이다. 종래의 압입 경도시험법에서 사용하는 광학현미경으로는 서브 마이크론(Submicron) 이하의 압흔 크기를 세밀하게 측정할 수 없었기 때문에, 나노 압입 시험법에서는 압입 깊이를 1 나노미터 정도의 측정 식별능력을 가진 변위계를 사용하여 측정된 변위와 압입자 (Indenter tip)의 기하학적 모양과의 관계를 통해서 압흔의 면적을 구하는 방법을 채용하고 있다. 이 측정원리의 또 한가지 이점은, 부하개시에서 제하완료까지의 전 과정에 걸쳐 하중과 변위의 관계를 얻을 수 있다는 것이다. 종래의 경도시험에서는 한 번의 시험에서 얻을 수 있는 정보는 최대하중에 대응하는 압흔의 크기에 한정되었으나, 이 변위측정(Depth-sensing)의 원리로는 압입하중에 대응하는 압입깊이를 연속적으로 측정하여 (그림 9(a))에서 모식적으로 나타내고 있는 것과 같이 하중(P)-변위(h) 곡선으로서

기록되므로 시험중의 재료의 변형작용을 순차적으로 알 수 있다. 여기에서 제하곡선(Unloading curve)은 주로 시료의 탄성적인 거동을 반영하고 있으므로, 이것을 통해 경도(Hardness) 및 탄성계수(Elastic modulus) 등을 산출할 수 있다.[17, 18]

나노 압입 시험법에서 결과를 분석하는 데에 있어 압입자의 기하학적 모양은 필수적인 요소이므로 정량적인 구조 관계를 정확하게 알 필요가 있으며, 또한 압입자의 종류에 따라 접촉면적(Contact area)을 산출해내는 방식에 다소간의 차이가 있다. 본 연구에 사용한 압입자는 나노 압입시험법에 가장 일반적으로 쓰이고 있는 버코비치(Berkovich)형 압입자이며, 대각이 115° 인 삼각뿔 형태를 가진다. 버코비치 압입자는 압입 깊이와 압흔 면적의 관계가 비커스(Vickers)와 같게 되도록 설계되어있어, 압입 깊이와 압흔 삼각형 한 변의 길이의 비는 약 1:7 정도가 된다. 한편 본 연구에 사용된 압입자 끝의 꼭지점의 곡률 R은 약 120nm 정도인데 만약 압입 깊이가 $R/3$, 즉 약 40nm 이하인 경우에는 이를 이용하여 산출한 재료의 물성들은 오차가 매우 커서 신뢰할 수 없게 된다. 따라서 신뢰할 수 있는 범위의 시험을 하려면 압흔 삼각형의 한 변의 길이가 최소 $0.2\mu\text{m}$ 이상이 되어야 하고, 압입 주변 표면 굴곡에 영향을 받지 않으려면 약 $0.5\mu\text{m}$ 이상의 균질상에 시험을 해야 신뢰할 만한 값이 얻어진다고 하겠다.[19](그림 10)

활발히 이루어지고 있는 고성능 초미세경도기의 개발에 비해 데이터의 분석방법에 관한 통일적인 해석은 아직 확립되어있지 않은 채 일부만이 ISO에 정해져 있다.[20] 그러나 해석방법의 요점은, 탄소성변형의 결과로서 측정되는 변위에서 소성변형과 탄성변형의 각 성분을 분리하는 것이라 할 수 있다. 변위 측정(Depth-sensing)의 경우는 앞에서 언급한 바와 같이 압흔면적을 직접적으로 측정하는 것이 아니라, 압입자가 시료에 침입한 깊이를 측정해서, 이용하는 압입자의 기하형상을 통해 삼각뿔의 높이와 밑면 면적의 관계를 이용해 압흔면적이 산출된다. 예를 들어 본 연구에 사용한 대각 115° 의 버코비치 압입자의 경우 압흔면적(투영면적) A 와 압입깊이 h 와의 관계는, 이상적인 삼각뿔 형태일 경우, $A=24.5h^2$ 이 된다. 하지만 압입자의 가장 끝 부분은 어느 정도의 곡률을 가진 형태로써 완전한 삼각뿔 형태가 아니며, 삼각뿔의 세 면 또한 이상적인 평면이 아니라 미세한 돌기나 구멍, 불순물 등이 존재하고 있고 압입자의 사용 정도에 따라 끝 부분의 곡률도 조금씩 달라질 수 있다. 따라서 실제 압입시험을 수행할 때에는 이러한 실제 압입자의 형태를 고려한 새로운 접촉면적 산출방법이 필요하게 된다. 본 연구에 사용한 장치는 물성을 잘 알고 있는 표준 시료에 힘을 변화시켜가며 여러 번 충분한 수로 시험한 결과를 다음 식으로 맞춤(Fitting) 하여 면적함수(Area function)를 구하는 방식을 이용하고 있다.[18]

$$A(h_c) = C_0 h_c^2 + C_1 h_c^1 + C_2 h_c^{1/2} + C_3 h_c^{1/4} + C_4 h_c^{1/8} + C_5 h_c^{1/16} \quad (1)$$

여기서 C_0 는 이상적인 버코비치 압입자의 경우 24.5이며, 압입자의 실제 모양에 따라 나머지 계수들이 정해지게 된다. 위 식의 h_c 는 실접촉깊이(Contact depth)로써, 아래의 식(7)와같이 표현된다.

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P_{\max}}{S} \quad (2)$$

여기서 h_{\max} 는 최대 압입깊이(maximum indentation depth)이며, ε 는 기하학적 보정 상수로써 버코비치 압입자의 경우 그 값이 0.75이다.

S 는 하중-변형곡선 중의 제하곡선의 기울기(stiffness)로, 제하가 시작되는 최초 지점에서의 기울기이며 다음과 같이 정의된다.

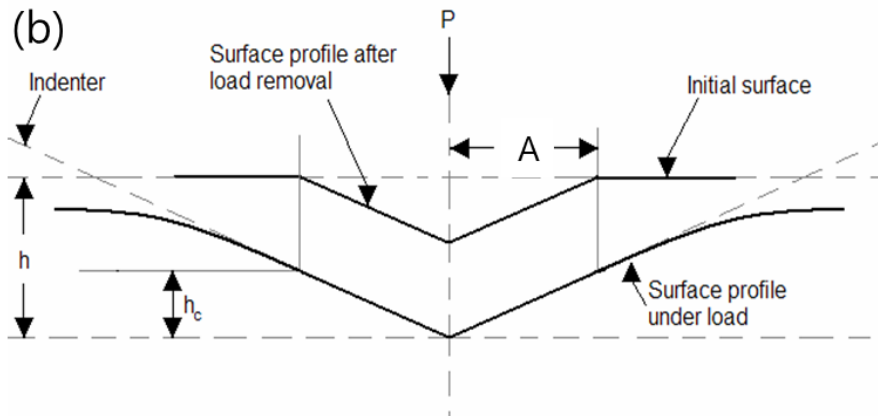
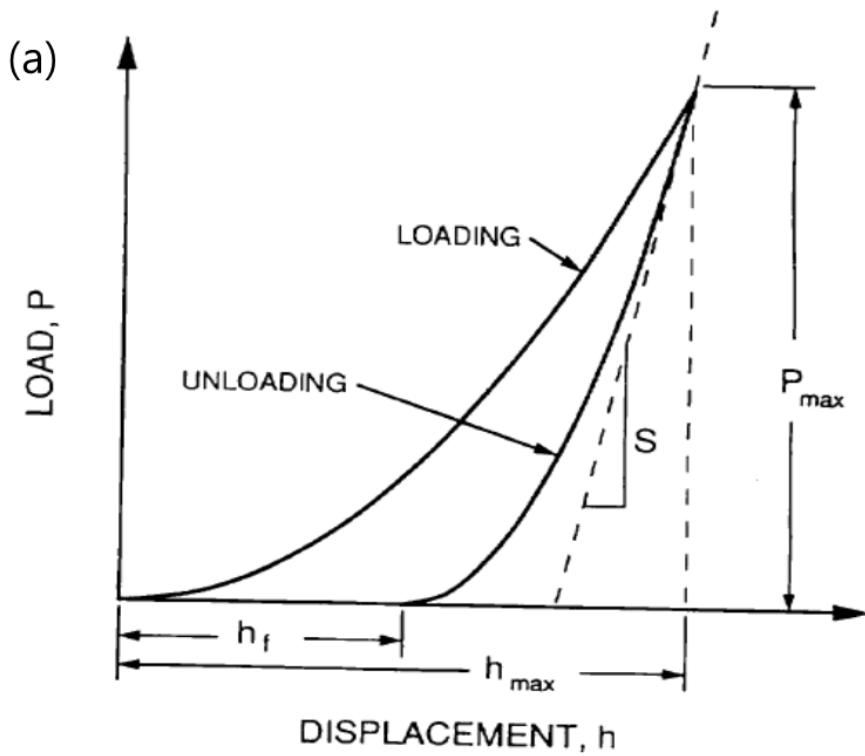
$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{P=P_{\max}} \quad (3)$$

이러한 물리량들을 이용해 나노 압입시험법에서의 나노 경도를 구할 수 있는데, 나노 경도는 다음과 같은 식으로 정의된다.

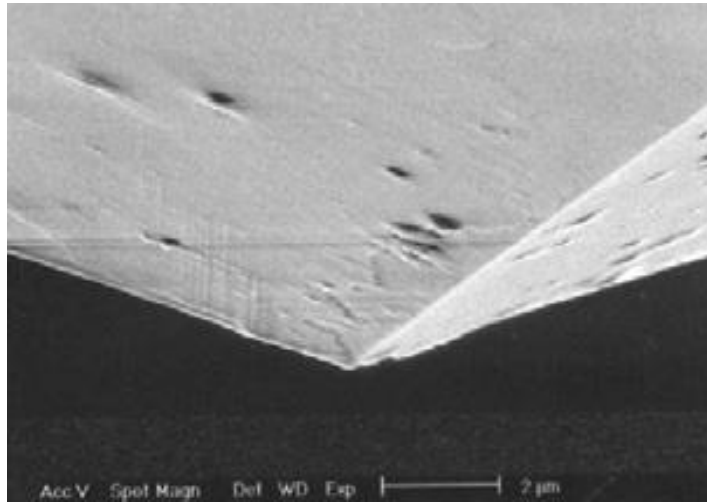
$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (4)$$

여기서 A 는 h_c 를 통해 구해진 값이다.

미소 압입 시험의 경우, 나노 압입 시험과 같이 실접촉깊이 h_c 를 이용하여 경도를 측정하는데, 다만 접촉 면적 A 는 압입자를 이상적인 형상으로 가정하여 구한다.



(Fig. 9) (a) A graph of load–displacement curve (b) A schematic figure of a indent[18]



(Fig. 10) The SEM image of berkovich tip [19]

2.4 라만(Raman) 분석

빛은 물질을 지나면서 산란된다. 빛은 물질 내부의 결합상태에 반응하여 그 에너지를 유지한 상태로 산란되거나, 에너지를 잃거나 얻는 방식으로 산란되기도 한다. 조사된 빛의 대부분은 에너지를 유지하는 탄성산란(Rayleigh scattering)으로 산란된다. 그러나 일부 빛은 에너지를 잃거나 얻는 비탄성 산란을 하게 된다. 이 비탄성 산란은 1928년에 이를 발견한 인도 물리학자 C.V. Raman의 이름을 이용하여 라만 효과(Raman Effect)라고 부른다. 비탄성 산란에는 빛이 에너지를 잃는 스토크스(Stokes) 산란과 에너지를 얻는 반-스토크스(Anti-stokes) 산란이 있다. 보통 상온에서 물질 내부의 결합은 진동, 굽힘 정도가 작아, 빛을 받으면 에너지를 얻어 흥분상태가 된다. 이에 따라 비탄성 산란에서는 빛이 에너지를 잃는 스토크스 산란이 발생할 확률이 반-스토크스 산란이 발생할 확률이 높아, 일반적으로 라만효과를 분석할 때 스토크스 산란을 주로 측정한다. 라만 분석(Raman spectroscopy)은 물질에 단색 광을 조사한 뒤, 비탄성 산란되는 빛의 파장을 측정하여, 물질 내부의 결합을 확인하는 분광분석법이다.[21]

2.5 전자 후방 산란 회절 시험

전자 후방 산란 회절(Electron Back-Scattered Diffraction, 이하 EBSD)는 기본적으로 미세조직을 이루는 개별 결정상 및 이들의 결정립으로부터 결정방위를 얻는 미세집합조직 (Microtexture) 의 측정을 위한 방법이다. 보통 거시적인 결정방위의 분포, 즉 집합조직 (Texture) 의 측정은 X-선이나 중성자 회절을 통해 얻는 극점도 (Pole figure) 를 이용해 방위분포함수 (Orientation Distribution Function, ODF) 를 얻는 방식으로 행하였다. 그러나 이 경우 전체 집합조직을 이루는 개별 결정방위가 미세조직 중 어떠한 영역에서 비롯된 것인지를 알 수 없다. 미세집합조직이란 이러한 단점을 보완하여 개별 결정방위를 미세조직 상의 형상·위치의 정보와 일대일로 대응시킨 방식으로 전자현미경 상에서의 회절을 이용한다. 투과전자현미경 (Transmission Electron Microscope, 이하 TEM) 에서는 제한시야회절 (Selected Area Diffraction, 이하 SAD), 수렴성빔전자회절 (Convergent Beam Electron Diffraction, 이하 CBED) 등이 있으며, 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, 이하 SEM) 에서는 전자투과무늬 (Electron Channeling Pattern, ECP) 와 EBSD의 방법이 있다. 이중 EBSD는 현재 가장 널리 이용하는 방법으로 TEM을 이용한 경우에 비해 시편의 준비가 간편하며, 관찰 영역이 매우 넓다는 장점이 있다. 또한 측정 과정이 자동화 되어있고, 측정 결과의 시각적·직관적 표현 등으로 결정학이나 전자회절에 대

한 깊은 이해가 없이도 쉽게 사용할 수 있는 사용자 친화성과 접근성으로 오늘날 EBSD는 SEM을 구성하는 필수적인 외부 장치로까지 인식되고 있다.

전자 후방 산란 무늬(Electron Back-Scattered Pattern, 이하 EBSP)는 TEM의 SAD나 CBED에서 관찰되는 기쿠치(Kikuchi) 무늬와 동일한 대칭성을 가지는 것으로, 가성 기쿠치 무늬(Pseudo-Kikuchi pattern)라고도 한다. 둘 사이의 차이점은 각 회절면에 대해서 한 쌍의 어둡고 밝은 선으로 이루어진 기쿠치 무늬와는 달리 EBSP는 각 회절면에 해당하는 밝은 띠 형태의 회절무늬가 얻어지는 것으로, 따라서 결정의 대칭성에 해당하는 동일한 대칭 정보를 가지지만 그 생성 원리에는 차이가 있다. (그림 11)은 EBSP의 생성 원리와 대표적인 EBSP의 예를 나타낸다. 시료에 입사한 전자 중 후방산란된 전자의 격자면에 대한 투과 현상이 EBSP의 생성 원인으로, 따라서 이는 후방산란전자의 ECP로 볼 수가 있다. [22]

(그림 12)는 오늘날의 상용화된 EBSD 시스템의 개략도를 나타낸 것이다.[23] EBSD 시스템은 크게 세 부분으로 이루어 지는데, 첫째로는 EBSP의 형성을 위한 전자빔을 생성하고 조정하는 SEM 부분이다. 그리고 둘째는 생성된 EBSP를 녹화하는 카메라 부분이다. 실제 EBSP는 매우 약한 신호로 이루어지기 때문에 형광 스크린과 매우 민감한 카메라를 필요로 한다. 셋째는 카메라가 읽어 들이는 신호를 디지털 영상화하는 영

상 집속 장치 (Frame grabber) 와 이렇게 얻어진 영상을 분석하여 결정 방위를 포함한 다양한 정보를 구하고 다음 측정을 위한 명령을 SEM에 보내는 컴퓨터 부분이다. 이 부분은 카메라의 민감도와 노출 시간 등을 조정하고, 시료상의 원하는 지점으로 빔을 옮기기 위해 SEM에서의 전자 빔이나 스테이지를 제어하는 장치와도 연결되어 있어서, 결국은 상기의 세가지 부분이 순환 고리를 이루어 미세조직 상의 특정 위치에서 선별적으로 EBSP를 얻거나 (Point measure), 일정한 거리 간격으로 연속된 측정 (Line scan, 혹은 Orientation mapping) 을 행하게 된다.

EBSP를 이용한 결정방위 해석은 회절무늬 상의 각각의 띠들에 해당하는 결정 면지수를 산출하는 과정을 거쳐야 하는데, 이를 위해서는 우선 EBSP 상에서 각 회절띠들의 위치를 인식하여야 한다. 이 과정은 1992년에 허프(Hough)가 고에너지 입자의 궤적을 추적하기 위해 고안했던 허프 변환 (Hough transform) 기법을 도입함으로써 자동화가 가능해졌다.[24] X-Y 공간상의 모든 점은 식 5의 변환식에 의해 그 점을 지나는 직선의 원점으로부터 거리인 ρ 와 해당 직선의 법선이 X축과 이루는 각 θ 로 변환된다.

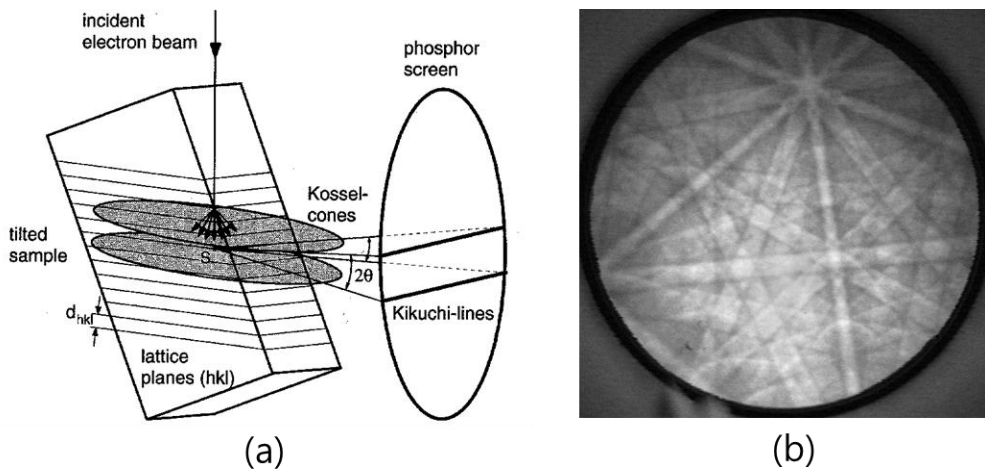
$$\rho = x \cos \theta + y \sin \theta \quad (5)$$

변환에 의해 X-Y 공간상의 직선들은 ρ - θ 공간상에서의 점으로 변환되는데 공간상에서 점을 인식하는 작업은 직선을 인식하는 것에 비해 훨씬 빠르고 정확한 작업이다. 따라서 이러한 띠 인식의 용이성은 기존에 작업

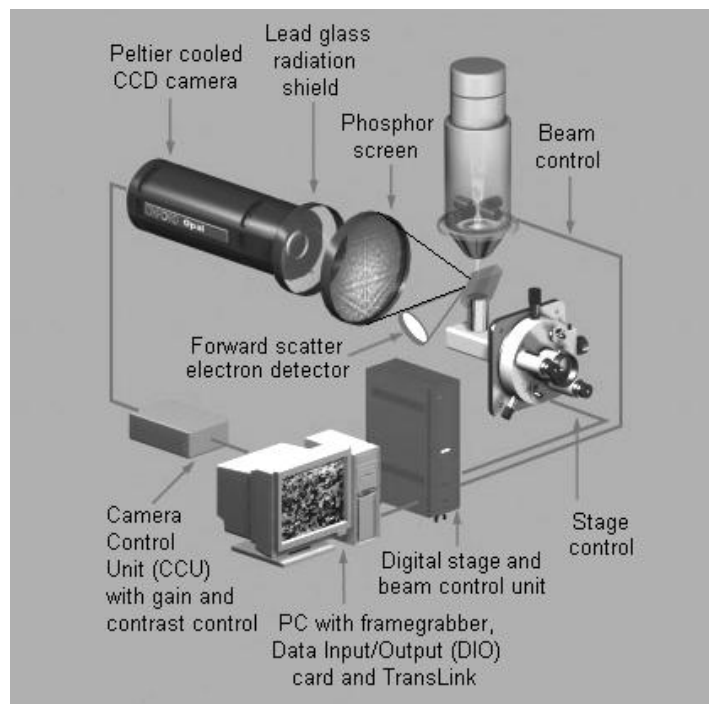
자가 일일이 손으로 띠의 위치를 그려 넣어 주던 작업을 컴퓨터가 대체하게 하여 전체 방위 해석 작업이 완전 자동화된 시스템에서 이루어질 수 있게 되었다. 사실상 EBSP 상의 모든 정보는 이러한 허프 변환을 거친 후에야 비로서 얻게 된다.

회절띠의 결정 면지수를 산출하는 작업은 라이트(Wright) 등에 제안된 투표법(Voting scheme)이 주로 사용된다. TEM에서의 기쿠치 무늬 해석은 평행한 한 쌍의 선 간 거리로부터 결정면 간 거리를 얻음으로써 각 기쿠치 선에 해당하는 결정면의 지수를 얻고, 이로부터 결정방위를 계산해 낸다.[25] 그러나 EBSD 패턴은 명확히 정의된 선이 아닌 띠로써 이루어져 있고, 띠의 경계 부근에서 신호 강도 변화가 단속적(Discrete)이지 않아서 회절면 간 거리를 나타내는 정확한 띠 너비를 측정하기가 쉽지 않다. 따라서 (그림 13)에 나타낸 각 회절띠의 교차각을 이용하는 투표법이 제안되었다. 투표법은 기본적으로 방위 측정을 위한 재료의 결정 구조를 알고 있다는 가정에서 출발한다. 재료의 결정 구조를 알게 되면 기쿠치 무늬 상에서 각 회절띠의 교차각을 알고 있게 된다. (그림 13(a))의 EBSP에서 해석을 위한 여섯 개의 회절띠를 앞에서 설명한 허프 변환으로부터 인식할 수가 있고, 이 여섯 개 중 다시 세 개를 선택하게 되면 세 회절띠의 교차각으로부터 유추 가능한 세 개의 (hkl) 회절면들을 가정해 볼 수 있다. 이 면들을 기준으로 다시 나머지 회절띠들의 교차각을 고려하다 보면 ${}_6C_3$, 총 20개의 경우의 수 중 모든 경우의 교차각

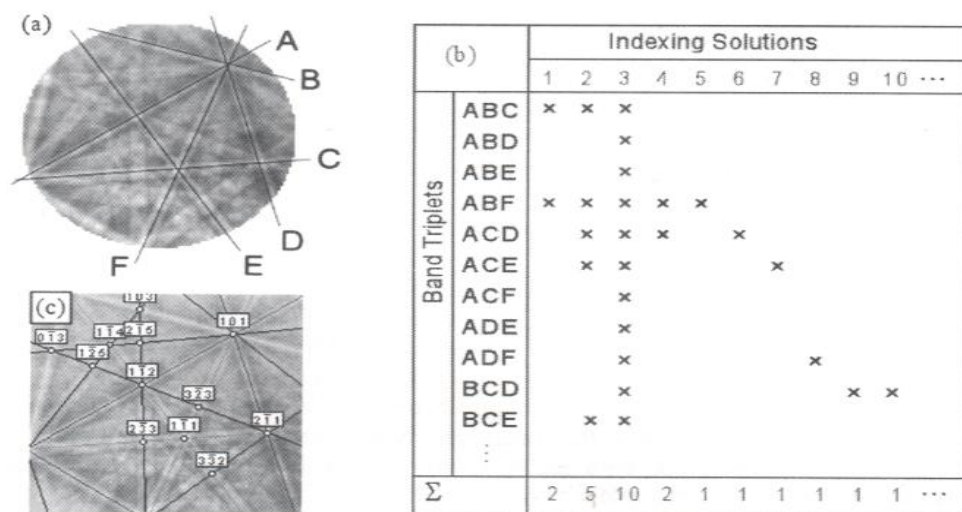
조합을 만족하는 하나의 조합을 찾을 수가 있다. (그림 13(b))의 경우에는 3번 해석의 경우가 정확한 해석으로 판단되고, (그림 13(c))와 같이 EBSD 상의 모든 회절띠와 그들이 교차하는 정대축 (Zone axis) 의 지수 (Index) 를 산출할 수 있게 된다. 이러한 지수 산출을 통해 결정좌표계 (Crystal coordinate system) 를 정의할 수 있고, 나아가 결정방위를 얻게 된다.[26]



(Fig. 11) (a) Kikuchi diffraction pattern from SEM (b) EBSP[22]



(Fig. 12) EBSD sytem[23]



3. 실험 방법

3.1 시편 준비

전류 700A에서 플라즈마 유도 가스로 헬륨과 수소를 이용한 상압 플라즈마 용사법으로 F82H강 위에 텅스텐 피막을 올린 시편을 기본 시편으로 사용하였다. 지름 1cm, 높이 3mm의 원기둥 형태의 F82H강위에 텅스텐 피막의 높이는 약 200~300 μm 이다. 기본 시편들 중, 하나의 시편은 Thermo Electron Corporation 사의 Lindberg/Blue M 모델의 진공로(Vacuum furnace)를 이용하여, 800℃에서 1시간 열처리를 실시하고 950℃로 온도를 올려 2시간 열처리를 실시한 후, 노냉을 진행하였다. 진공도는 약 0.1 Torr, 승온 속도는 80℃/min를 이용하였다. 두 번째 시편은 ThermecMaster 장비를 이용하여 압력 열처리를 실시하였다. 800℃에서 30MPa의 압력을 주면서 1시간 동안 열처리를 진행하고, 이후 온도를 950℃로 올려 10MPa의 압력 하에서 열처리를 한 뒤, 40분간 상온으로 냉각하면서 냉각 속도에 맞추어 압력을 증가시켜 최종적으로 상온이 될 때, 압력이 500MPa가 되도록 시편 준비를 진행하였다. 아르곤 1기압의 분위기에서 승온속도 100℃/min, 냉각속도 23.75℃/min를 이용하여 시편 준비를 진행하였다.

시편의 종류는 열처리를 하지 않은 기본 시편과, 진공 열처리를 실시한 시편, 압력 열처리를 실시한 시편으로 총 3가지이다. 각 시편의 단면을

연기 위하여 Struers 사의 Accutom-5(고속 정밀 절단기)를 이용해 3mm의 두께의 단면 시편을 얻었다. 얻은 단면을 320, 400, 600, 800 석질의 SiC paper를 이용하여, 각각 2분씩 연마하였다. 그 후 Struers사에서 제조된 MD-Nap 연마천에 9 μm 의 다이아몬드 서스펜션을 첨가하여 10분간 연마하고 난 뒤, 6 μm , 3 μm , 1 μm 의 다이아몬드 서스펜션을 이용하여 순서대로 각각 5분간 연마하였다. 윤활유로는 Struers사의 DP-Lubricant Blue를 사용하였다. 그리고 NaOH 0.25% 수용액을 전해액으로 이용하여, Struers사의 Lectropol-5 전해연마기로 전해연마를 실시하였다. 전해연마 조건은 flow rate 12, 전압 5V, 시간 5초이다. 각 연마 단계가 끝나면 99.9% 에탄올에 시편을 넣고, 초음파세척기를 사용하여 이물질을 제거하였다.

3.2 미소 압입 시험

제조된 텅스텐 피막의 전반적인 기계적 물성을 보고자 Nanovea사의 미소압입시험기를 이용하여 시편 단면의 미소 압입 시험을 진행하였다. 기판과 텅스텐피막의 경계면으로부터 각각 $40\mu\text{m}$, $130\mu\text{m}$, $220\mu\text{m}$ 위치에서 15번의 압입 시험을 실시하였다. 압흔 간격은 가로 $160\mu\text{m}$, 세로 $90\mu\text{m}$ 이다. 압입 조건은 압입 속도 2N/min , 최종 압입 하중 2N , 하중 유지 시간 10초, 하중 제거 속도 2N/min 이다. 압입자로는 다이아몬드 재질의 Berkovich 압입자를 사용하였다.

3.3 나노 압입 시험

시편 단면의 국소부분 경도를 측정하고자, Hysitron사 TI 750 모델의 나노 압입 시험기를 이용하였다. 기판과 텅스텐피막의 경계면으로부터 각각 $40\mu\text{m}$, $130\mu\text{m}$, $220\mu\text{m}$ 위치에서 총 36개(가로 6개, 세로 6개, $3\mu\text{m}$ 간격)의 나노 압입 시험을 실시하였다. 압입 조건은 압입 속도 $600\mu\text{N/sec}$, 최대 하중 $3000\mu\text{N}$, 하중 유지 시간 2초, 하중 제거 속도 $600\mu\text{N/sec}$ 이다. 압입자로는 다이아몬드 재질의 벅코비치(Berkovich) 압입자($R=200\text{nm}$)를 사용하였다.

3.4 라만 분석 시험

기본 시편과 열처리 시편들의 화학 결합 분석을 통해 산화 정도를 알아보고자 라만 분석을 실시하였다. 532nm와 785nm의 레이저 파장을 이용하는 Nanophoton 사의 공초점 레이저 라만 현미경인 Ramanplus 장비를 이용하였다. 각 연마된 시편들의 스플랫과 스플랫 바운더리 영역을 나누어 측정하였다. 사용한 스팟 사이즈(spot size)는 약 $1\mu\text{m}$, 파워는 7mW였다.

3.5 전자 후방 산란 회절 시험

상압 플라즈마 용사법으로 제작된 텅스텐 피막의 미세조직 분석을 위하여 이미지 기반의 집합조직 분석을 할 수 있는 전자 후방 산란 회절 시험(EBSD)을 시행하였다. JEOL 6500F 모델의 Schottky 방식의 FEG-SEM을 사용하였고, EBSD 분석 장치로는 Oxford사의 HKL Nordlys detector를 이용하였다. EBSD 분석 프로그램으로는 Channel 5을 사용하였다. 기관과의 경계면으로부터 각각 $40\mu\text{m}$, $130\mu\text{m}$, $220\mu\text{m}$ 위치에서(각각 Bottom, Middle, Top으로 명명) 약 3000배의 배율을 사용하여 Step size 0.07조건 하에서 EBSD 분석 실험을 진행하였다.

3.6 공초점 현미경 시험

미소 압입 시험 후, 압흔 근처에서의 시편의 거칠기 정도를 파악하고자 공초점 현미경을 이용하여 압흔 영역의 표면 높이를 측정하고, 평균 거칠기를 측정하였다. 기본 시편과 열처리 시편들을 Keyence사의 VK-x100 series 모델의 공초점 현미경을 사용하여, 2000배 배율에서 압흔 근처의 표면을 분석하였다.

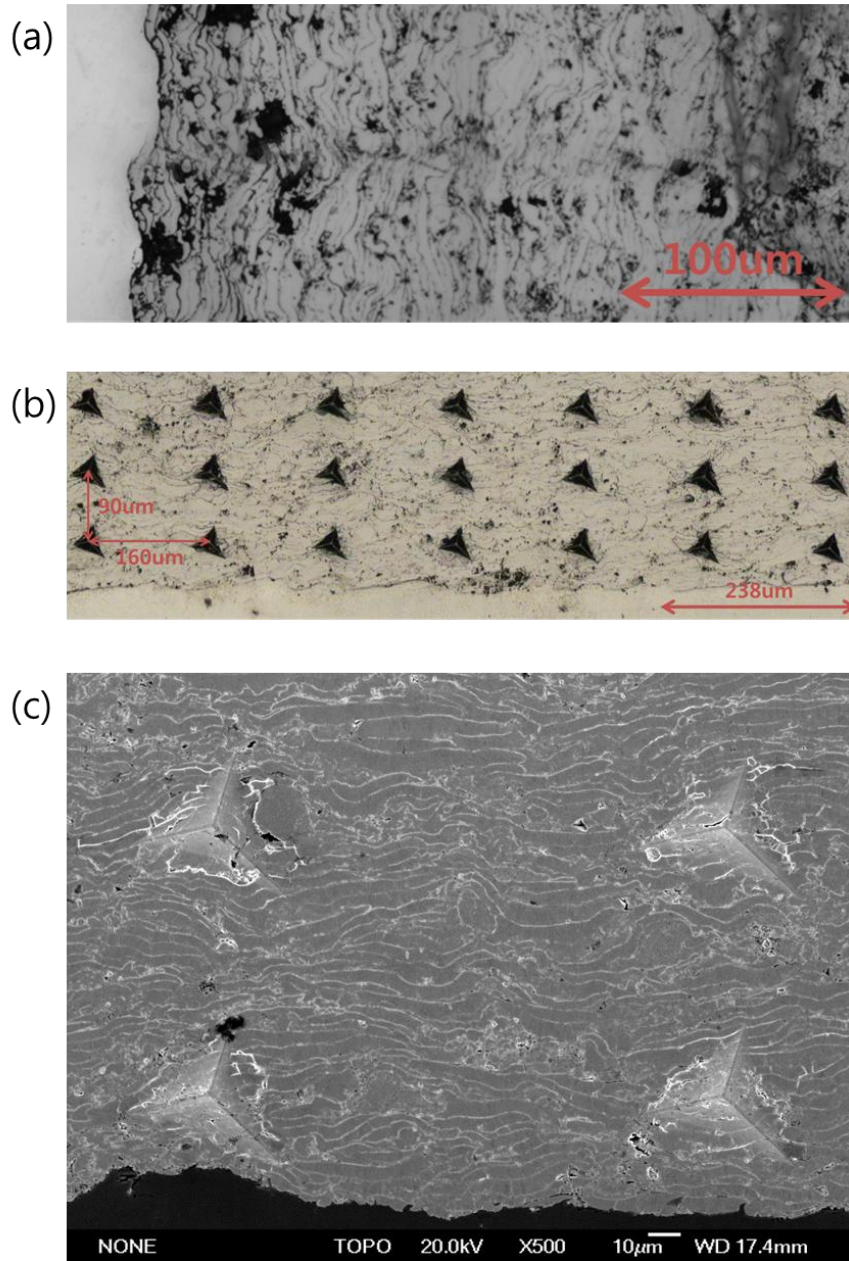
4. 실험 결과 및 고찰

4.1 기본 시편 경도 분석

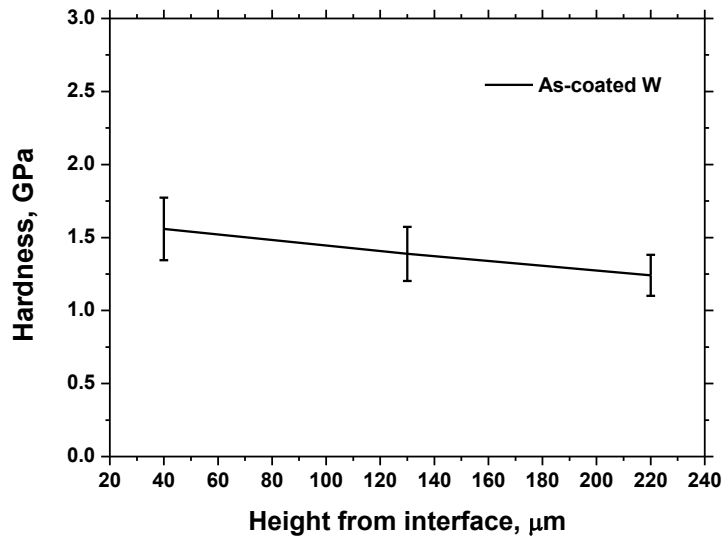
4.1.1 미소 압입 시험 분석

상압 플라즈마 용사법으로 제작된 기본 시편인 텅스텐 피막의 경도를 측정하기 위해서 미소 압입 시험을 시행하였다. 시행 전 광학 사진을 통해 재료의 내부의 조직을 관찰하였다.(그림 14(a)) 그림에서 볼 수 있듯 내부에는 물결 형태에 경계들이 존재한다. 이를 스플랫 바운더리(Splat boundary)라고 부른다.[27] 미소 압입 시험은 이러한 스플랫 바운더리를 포함한 영역의 물성을 측정하기 위하여 압흔 크기가 약 $20\mu\text{m}$ 이 되도록 압입 하중을 결정하였다.

(그림 14(b)(c))와 같이 버코비치(Berkovich) 압입자를 이용하여 미소 압입 시험을 실시하였고, 그 결과는 (그림 15)와 같다. 기판으로부터 $40\mu\text{m}$ 위치에서의 경도는 1.559 GPa (표준편차 0.215)이고, $130\mu\text{m}$ 위치에서의 경도는 1.338 GPa (표준편차 0.186)이며, $220\mu\text{m}$ 위치에서의 경도는 1.241 GPa (표준편차 0.141)이다. 기본 시편의 경도는 같은 텅스텐 분말로 만들어진 텅스텐 블록을 같은 장비로 압입 시험하여 측정된 경도 4.4GPa 보다 크게 낮은 것으로 분석되었다.



(Fig. 14) (a) A image of a cross section of the as-coated W film by the Optical microscopy (b) Indents by micro-indentation (c) A SEM image of indents



(Fig. 15) The result graph of micro-indentation of the as-coated W film

4.1.2 나노 압입 시험 분석

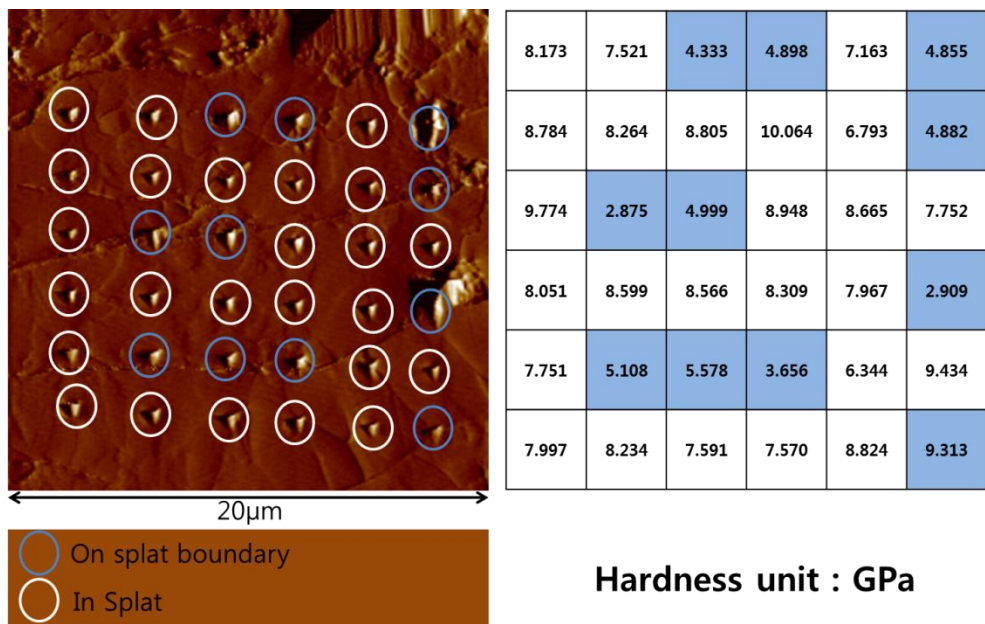
일반적인 텅스텐의 물성에 비하여 낮은 값의 경도를 갖는 주된 이유는 스플랫 바운더리의 영향력으로 볼 수 있다.[28, 29] 상압 플라즈마 용사 중에 한 스플랫의 표면은 산화될 가능성이 있고, 이에 따라 스플랫과 스플랫의 결합력이 감소될 수 있다.[30] 이를 직접적으로 확인해보고자 나노 압입 시험을 시행하였다. (그림 16-18)

스플랫 내부의 나노 경도는 다음과 같다. 기판으로부터 $40\mu\text{m}$ 위치에서의 나노 경도는 평균 8.265 GPa (표준편차 0.871)이고, $130\mu\text{m}$ 위치에서의 나노 경도는 평균 8.348 GPa (표준편차 1.130)이며, $220\mu\text{m}$ 위치에서의 나노 경도는 평균 9.029 GPa (표준편차 0.982)이다. 스플랫 바운더리 영역의 나노 경도는 다음과 같다. 기판으로부터 $40\mu\text{m}$ 위치에서의 나노 경도는 평균 4.855 GPa (표준편차 1.729)이고, $130\mu\text{m}$ 위치에서의 나노 경도는 평균 3.888 GPa (표준편차 2.096)이며, $220\mu\text{m}$ 위치에서의 나노 경도는 평균 6.451 GPa (표준편차 1.505)이다.

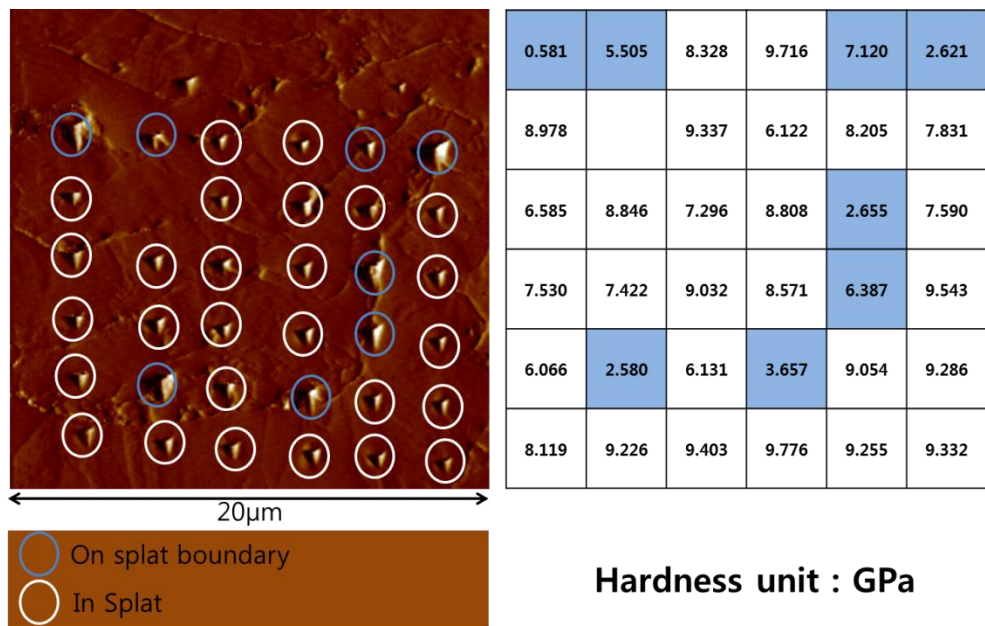
나노 경도의 경우, 압입자 크기 효과로(Size Effect) 인하여, 미소 경도보다 경도 값이 크게 측정된다.[31] 이에 따라 99.9% 텅스텐 블록을 같은 나노 압입 시험을 통해 그 크기를 구해 보았다. 텅스텐의 나노 경도는 8.572 GPa (표준편차 0.367)이다. 이 크기와 비교해 볼 때, 스플랫 내부의 나노 경도는 일반적인 텅스텐의 값과 동일하였으나, 스플랫 바운더리의 나노 경도는 기존 경도에 비해 낮았다. 이 결과는 스플랫 바운더

리가 재료의 기계적 물성을 감소시키는 원인이라는 것을 보여준다.

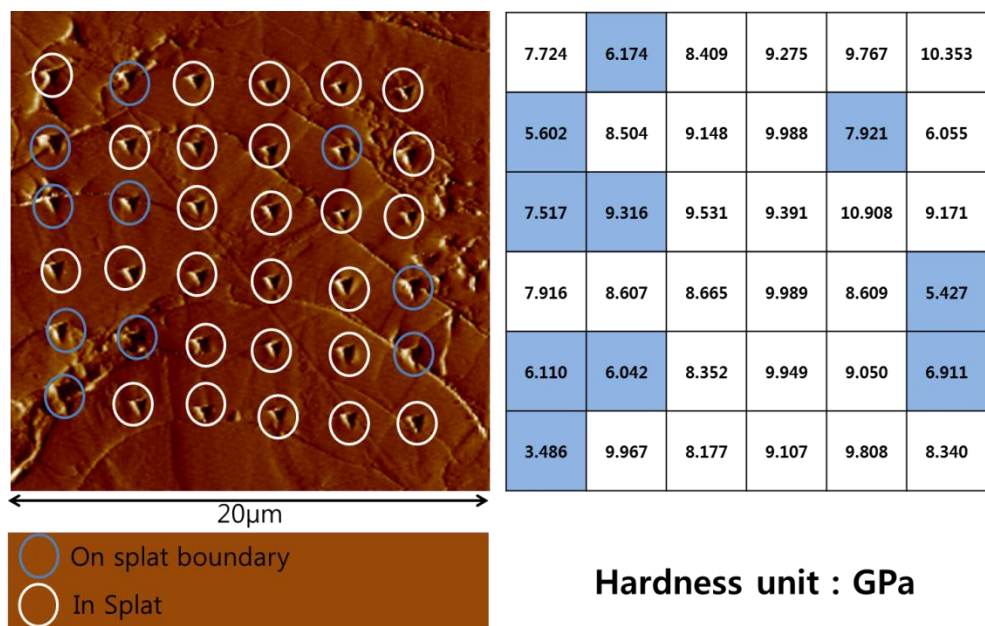
스플랫 바운더리에서도 높은 나노 경도 값이 나오는 경우가 있었는데, 이것은 스플랫 바운더리가 균열(Crack)과 같은 완전한 결함이 아니라는 것을 알 수 있다. 또한 국부적으로 낮은 나노 경도는 이 경계선이 결정 입계와 같이 화학적으로 결정립과 결정립의 경계선은 아니라는 것을 보여준다. 스플랫 바운더리는 부분적으로 결함을 가지는 유사 균열(Semi-crack)이라고 할 수 있다.



(Fig. 16) The result of nano-indentation of the as-coated W film at $40\text{ }\mu\text{m}$ from the interface



(Fig. 17) The result of nano-indentation of the as-coated W film at $130\text{ }\mu\text{m}$ from the interface



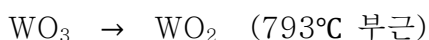
(Fig. 18) The result of nano-indentation of the as-coated W film at $220\text{ }\mu\text{m}$ from the interface

4.2 열처리 실험

4.2.1 열처리 과정

미소 압입 시험과 나노 압입 시험을 통해, 상압 플라즈마 용사법으로 제조된 텅스텐 피막의 경도를 알 수 있었다. 그러나 일반적인 텅스텐 블록의 경도보다 낮은 것을 확인하였고, 그 이유가 스플랫 바운더리라는 것을 확인하였다. 텅스텐 피막의 물성을 증가시키기 위해서는 스플랫 간의 결합력을 증가시켜야 한다. 이에 따라 물성을 증가시키기 위한 방안으로 열처리를 시행하였다. 상압 플라즈마 용사법은 진공이 아닌 공기 중에서 용사를 진행하기 때문에 산화가 될 확률이 높다.[28] 텅스텐 스플랫이 형성될 때, 스플랫 표면층이 산화되고, 이후 다음 분말이 스플랫을 형성하면서 스플랫 간 경계면의 결합이 약화된다고 볼 수 있다.

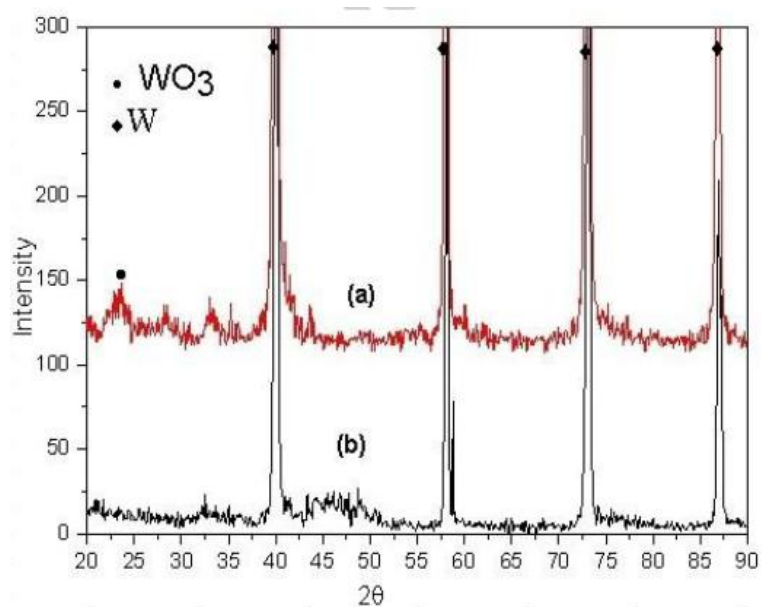
이에 따라 두 가지 열처리 방식을 통해 산화된 텅스텐을 환원시켜 물성의 증가를 확인해보고자 하였다. 첫 번째 열처리 방식은 진공 열처리 방식이다. 기존 연구에 따르면, 상압 플라즈마 용사법으로 제작된 텅스텐 피막의 경우, WO_3 의 형태로 대부분 존재하고 있는 것으로 밝혀졌다. WO_3 은 진공분위기(0.1Torr), 793도 부근에서 WO_2 로 환원되고, 900도 이상에서 WO_2 가 W으로 환원하게 된다.[32]



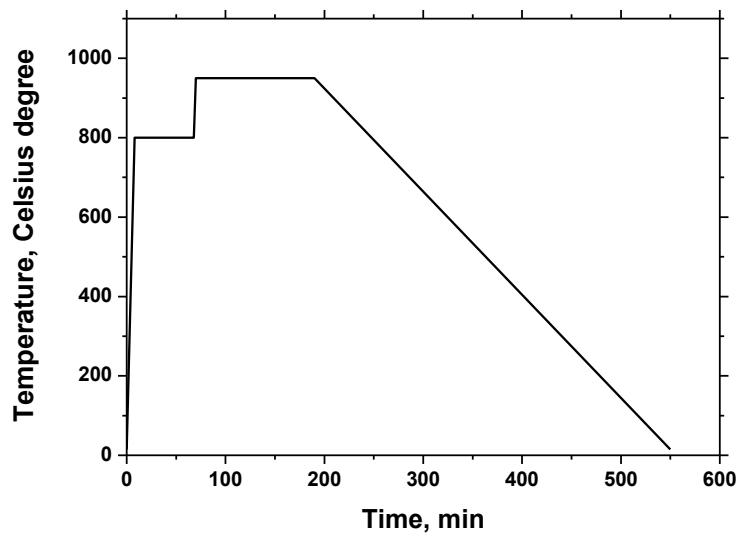
기존 연구에 따르면, 이에 대한 XRD(X-Ray Diffraction) 결과가 다음

(그림 19)과 같다. (그림 19)에 따르면, 텅스텐 WO_3 이 진공열처리 이후 WO_3 의 XRD 피크가 사라진다.[33] 이에 이 과정을 진공열처리로 사용하였다.(그림 20)

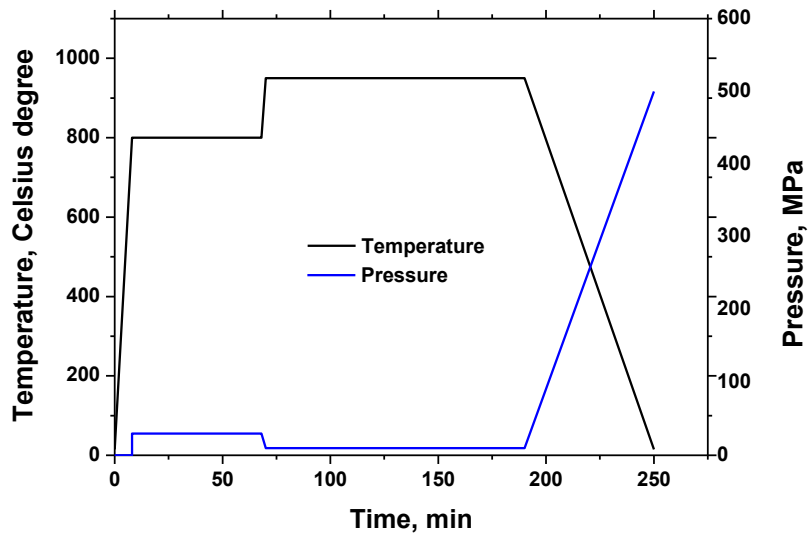
그러나 스피넬 바운더리는 유사 균열로 내부의 빈 공간이 존재한다. 950℃라는 높은 온도에서 열처리를 하지만, 텅스텐 녹는점이 3422℃라는 것을 감안할 때, 산화 텅스텐이 환원만 되고, 스피넬 간 빈 공간은 그대로 남아 스피넬 간 결합력이 증가되지 않을 가능성이 존재할 수 있다. 이에 두 번째 열처리 방법으로써 압력 열처리를 선택하였다. 기판의 수직 한 방향으로 하중을 가하면서 열처리를 진행하는 방식으로, 이를 통해서 내부에 존재하는 빈 공간을 줄여 스피넬 간 간격을 좁히고, 열처리를 통해 산화된 텅스텐을 환원시키면서 결합력을 증가시키고 이를 확인해보고자 하였다. 열처리 과정은 (그림 20)과 같이 진행되었다. F82H 강의 800℃, 950℃ 부근에서의 항복강도를 고려하여[34], 800℃에서 30MPa 950℃에서 10MPa의 압력을 가하였고 냉각하면서 냉각속도에 맞추어 압력을 500MPa까지 증가시켰다.



(Fig. 19) XRD result. This shows that WO_3 peaks decrease after annealing.[33]



(Fig. 20) A process graph of the vacuum-annealing

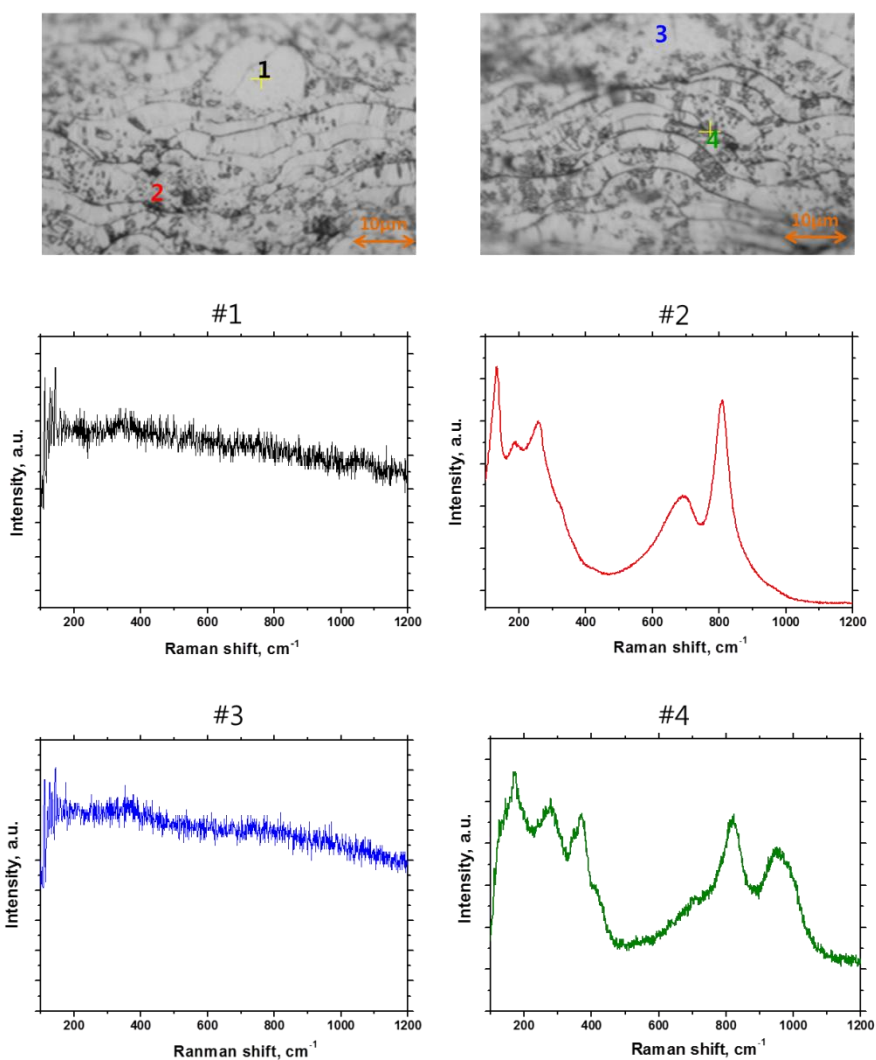


(Fig. 21) A process graph of the pressed-annealing

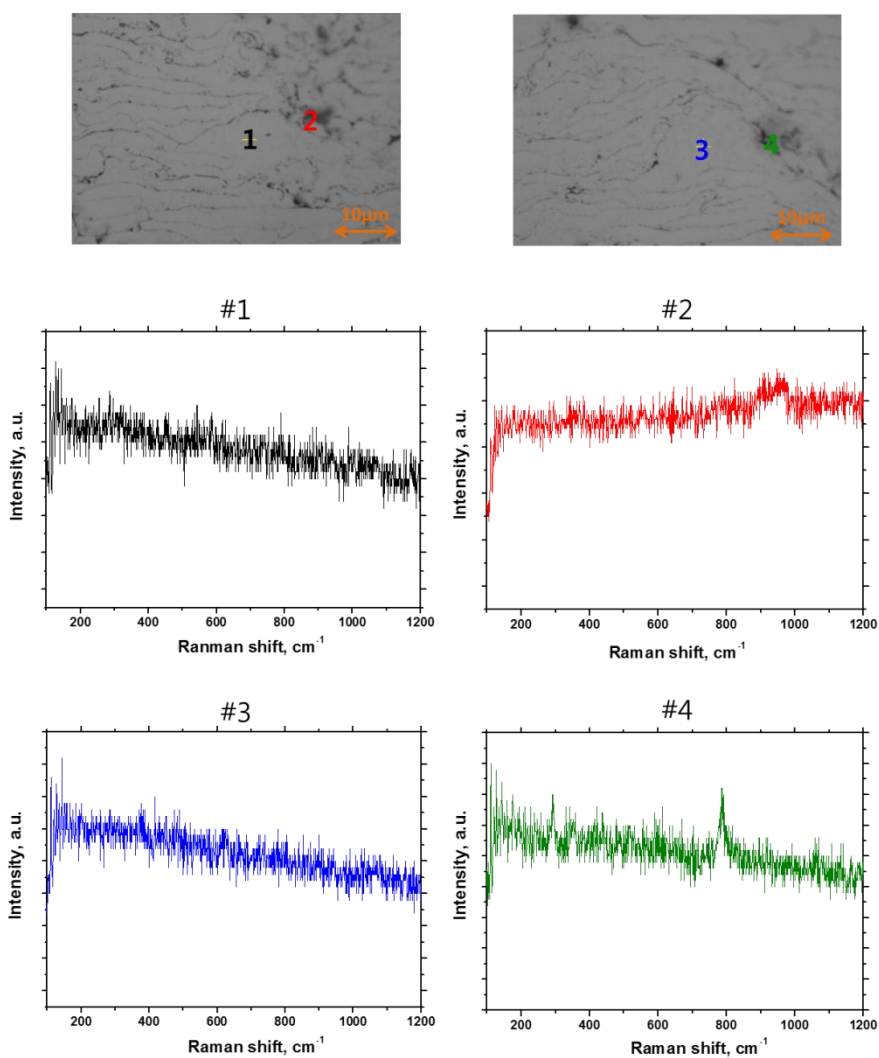
4.2.2 라만 분석

XRD의 경우, 스팟 사이즈(Spot size)가 크기 때문에, (그림 19)과 같이 시편 전체적인 영역의 분석만 가능하였다. 이에 스팟 사이즈가 작은 라만 측정 기기를 사용하여 스펀렛과 스펀렛 바운더리를 구별하여 라만 효과를 분석하였다. 실험 결과 99.9% 텅스텐 블록의 경우 주어진 측정 영역에서 피크가 나타나지 않았다. 산화 텅스텐의 경우, 717cm^{-1} , 800cm^{-1} 영역에서 O-W-O 결합의 스트레칭 모드(Stretching mode)에 의해 피크가 발생하고, 270cm^{-1} , 330cm^{-1} 영역에서 O-W-O 결합의 벤딩 모드(Bending mode)에 의해 피크가 발생된다고 알려져 있다.[35, 36]

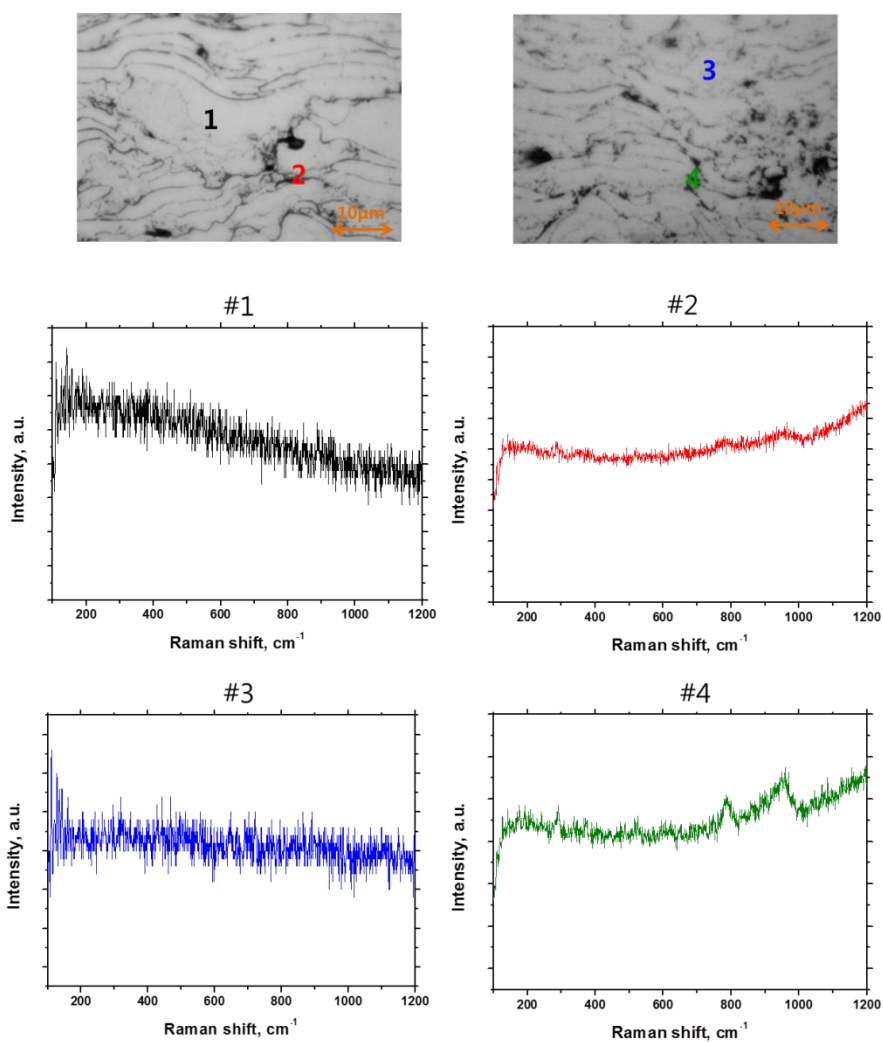
기본 시편을 관찰한 결과 (그림 22), 스펀렛 내부에서는 특정 피크가 발생하지 않았고, 스펀렛 바운더리 영역에서는 기존에 알려져 있던 산화 텅스텐의 피크들이 나타났다. 이에 XRD로 측정된 산화물은 상압 플라즈마 용사 중 스펀렛 바운더리에서 발생한다는 것을 알 수 있다. 진공 열처리 시편의 라만효과를 분석해보면(그림 23), 스펀렛 바운더리에서 발생되었던 피크들이 스펀렛 내부에서와 같이 발생하지 않음을 알 수 있다. 이에 따라 환원이 된 것을 알 수 있고, XRD로 측정되었던 산화물의 감소가 스펀렛 바운더리에서 일어났다는 것을 확인할 수 있다. 압력 열처리 시편 또한 기본 시편의 산화텅스텐 피크는 발생하지 않았다.(그림 24)



(Fig. 22) The result of Raman spectroscopy of the as-coated W film. #1 & #3 were the result of in-splat. #2 & #4 were the result of on-splat boundary.



(Fig. 23) The result of Raman spectroscopy of the vacuum-annealed W film. #1 & #3 were the result of in-splat. #2 & #4 were the result of on-splat boundary.



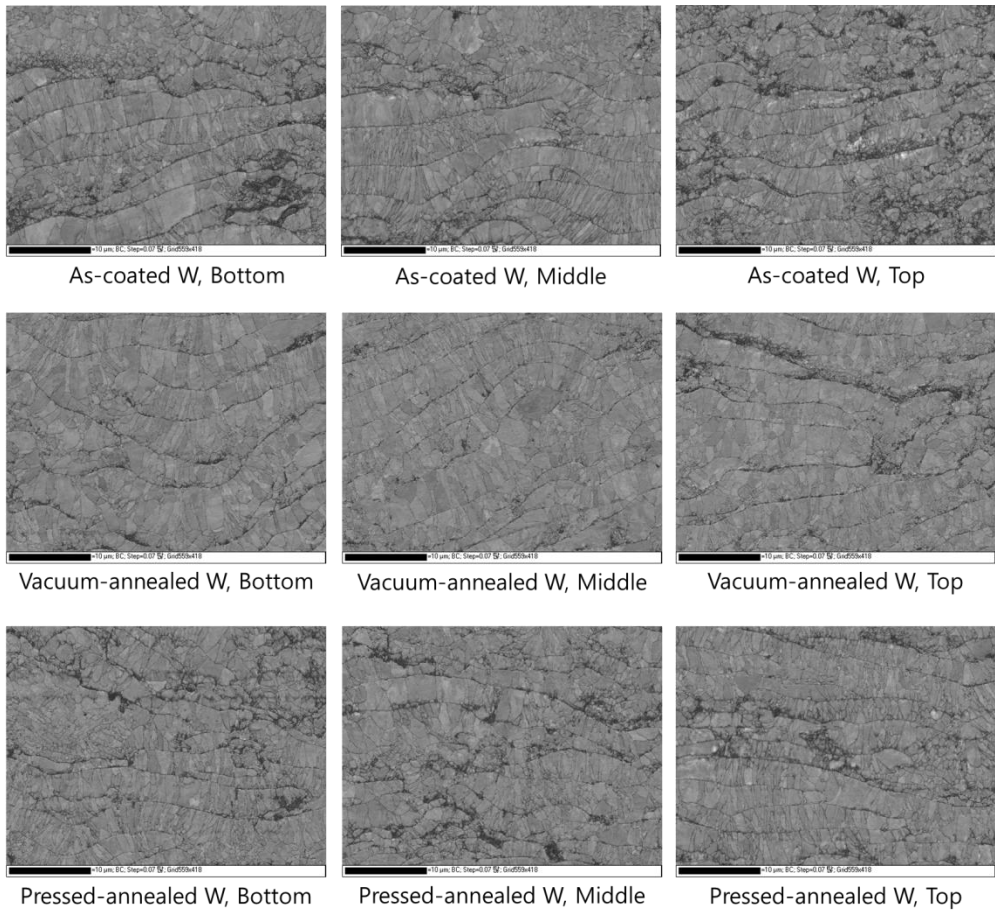
(Fig. 24) The result of Raman spectroscopy of the pressed-annealed W film. #1 & #3 were the result of in-splat. #2 & #4 were the result of on-splat boundary.

4.2.3 EBSD 분석

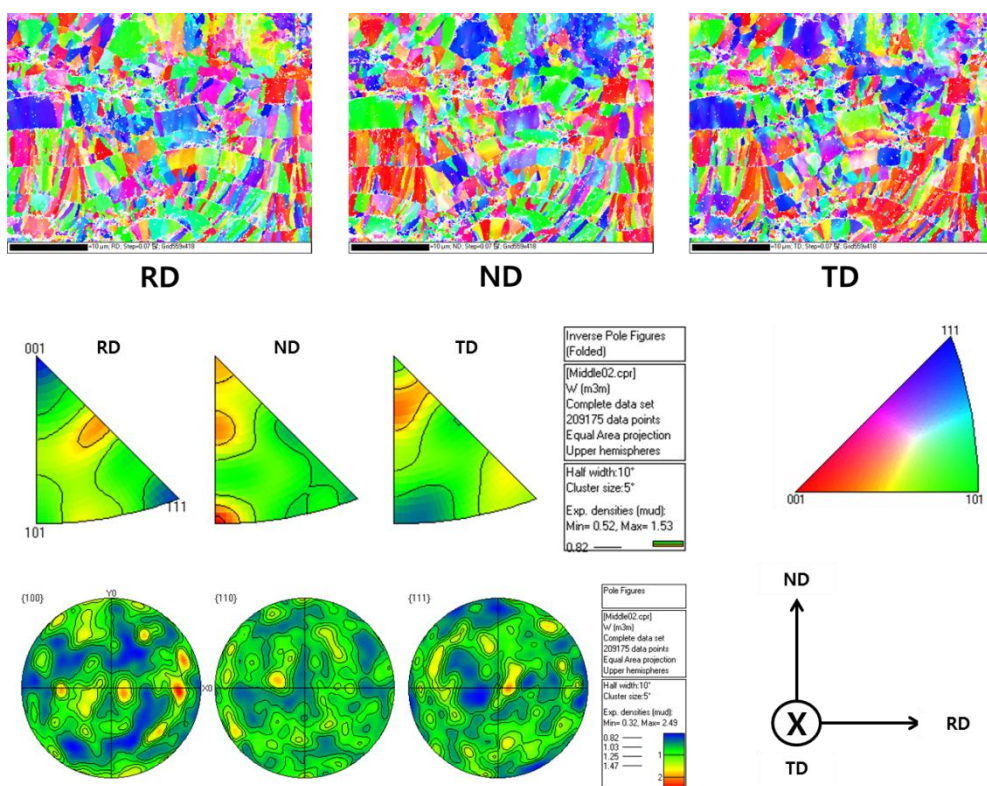
기본 시편과 열처리 이후 시편들의 미세구조를 파악하기 위해 EBSD 분석을 시행하였다. 각 위치에서의 SEM 이미지는 (그림 25)과 같다. 각각의 위치 별로 EBSD 분석한 결과 우선 방위가 형성되지 않았다는 것을 확인할 수 있었다.(그림 26-34) 각각의 이미지를 관찰하면, 우선 텅스텐 피막은 층상구조(Lamella structure)를 이루고 있음을 알 수 있다. 이는 이미 이론적 배경에서 언급한대로 용사방식에 따라 스플랫이 서로 층을 이루고 있기 때문이다. 그리고 온도가 기판은 낮고, 플라즈마 충돌하는 표면은 높기 때문에, 원자 확산에 의하여 주상구조(Columnar structure)를 이루고 있음을 알 수 있다.

우선 방위가 없는 것은 플라즈마 용사 방식에 의한 것이라 볼 수 있다. 기존 연구들에 따르면, 분말이 플라즈마에 용융된 후, 기판으로 비행 중 응고되면서 내부에 결정립을 생성하게 된다. 이후 분말은 기판에 충돌하면서 스플랫을 형성한다. 이때 결정립들이 충돌에 의해 퍼지고, 냉각되면서 우선방위를 형성하지 못한다.[30, 37] 이에 따라 텅스텐 피막도 우선 방위를 가지지 못하는 것으로 고려된다.

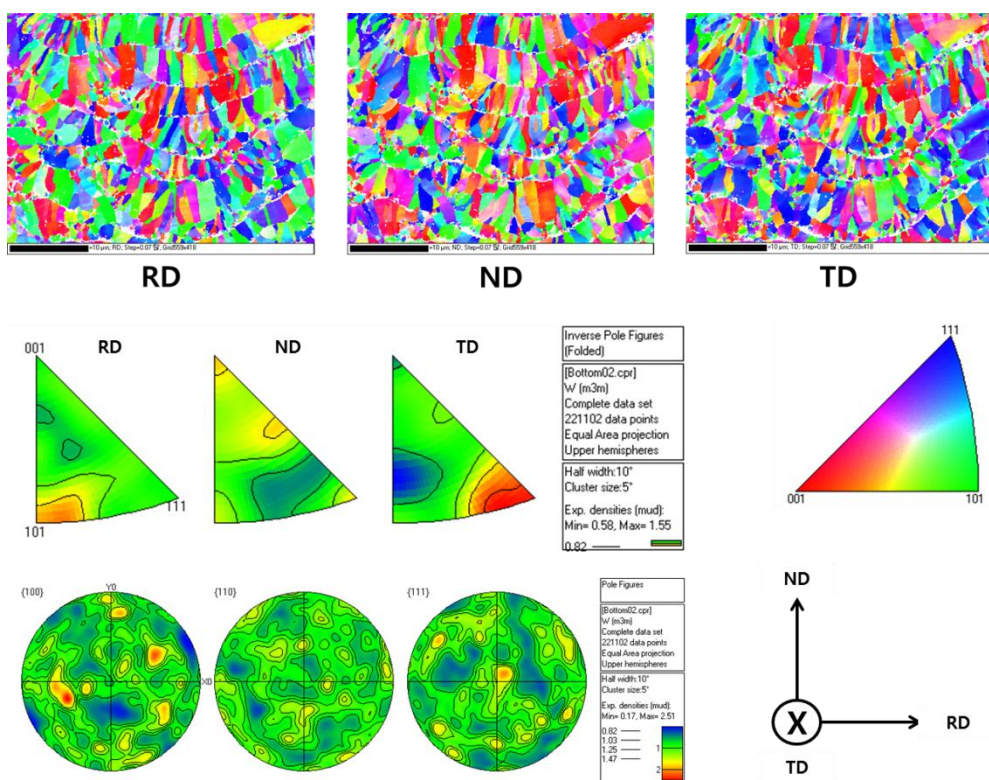
결정립 크기는 (표 1)과 같다. 대략적으로 약 $1\mu\text{m}$ 의 평균 결정립 크기를 가진다. 진공열처리를 한 시편의 경우가 다른 두 경우보다 결정립이 큰 것을 알 수 있으나, 차이가 크지 않다. 이것은 텅스텐의 녹는점에 비해 열처리 온도가 상대적으로 낮아 원자 확산이 느리기 때문이다.



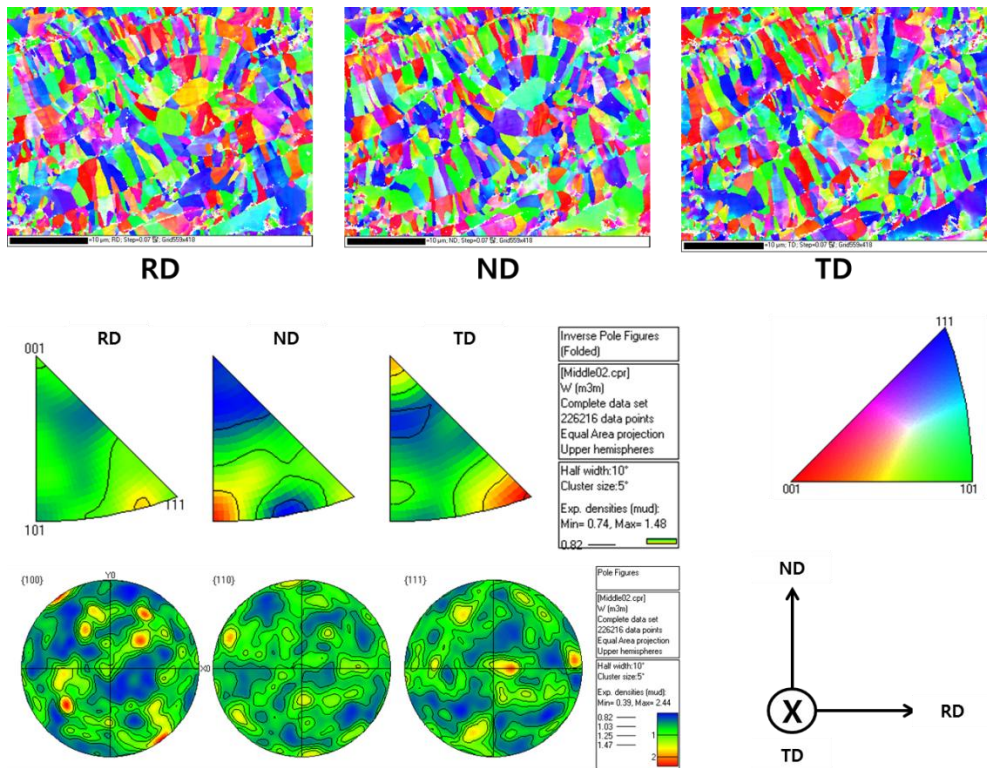
(Fig. 25) The SEM images of the specimens; 40 μ m(Bottom), 130 μ m(Middle), 220 μ m(Top) from the interface



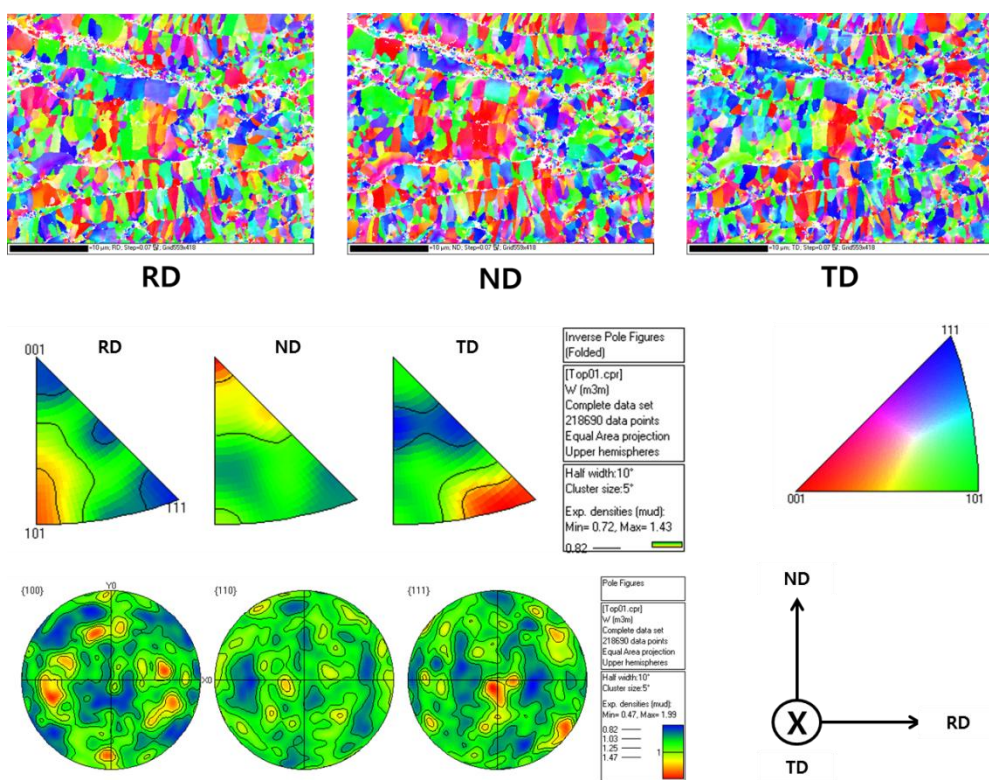
(Fig. 27) EBSD analysis of the as-coated W film at 130 μm from the interface



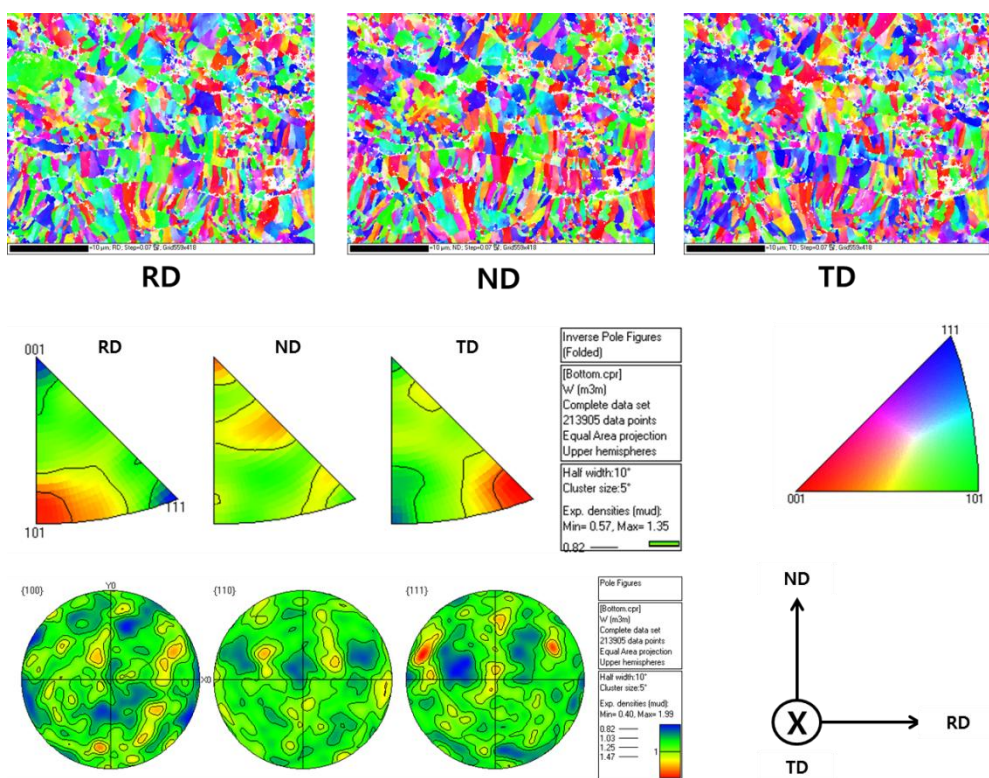
(Fig. 29) EBSD analysis of the vacuum-annealed W film at $40\ \mu\text{m}$ from the interface



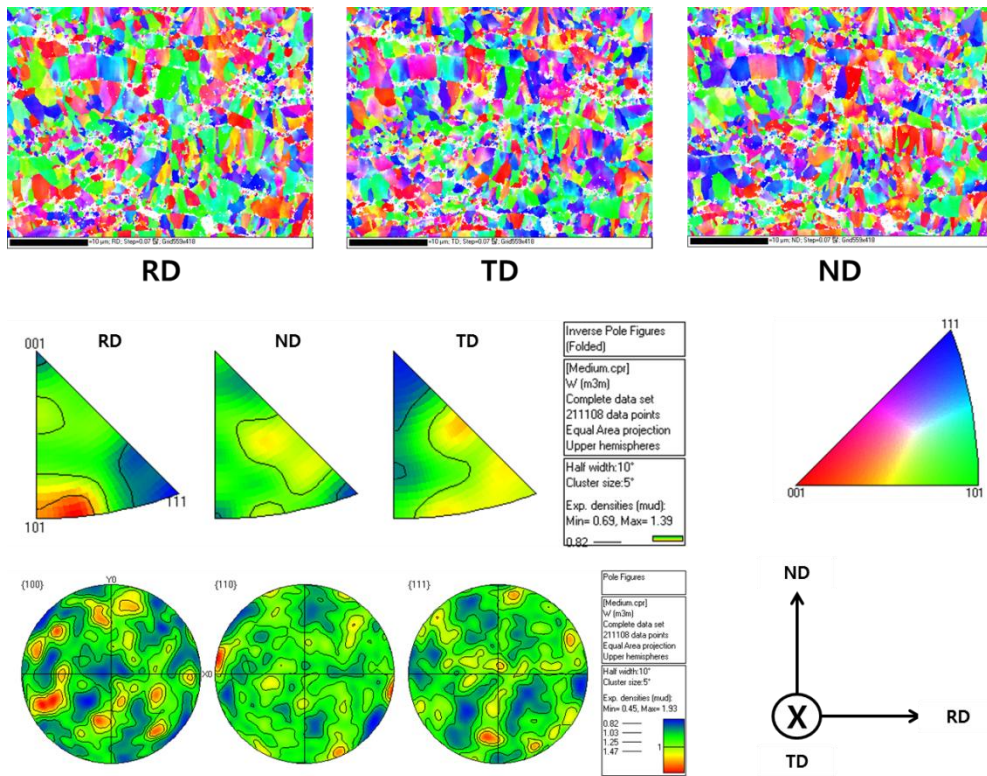
(Fig. 30) EBSD analysis of the vacuum-annealed W film at $130\ \mu\text{m}$ from the interface



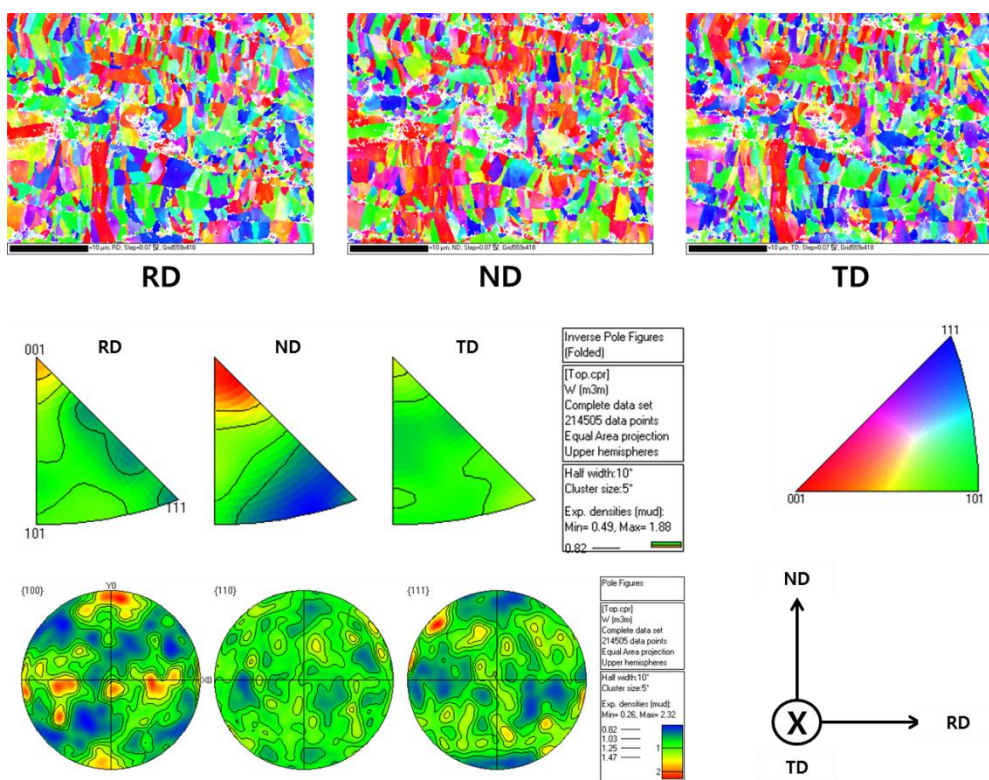
(Fig. 31) EBSD analysis of the vacuum-annealed W film at $220\ \mu\text{m}$ from the interface



(Fig. 32) EBSD analysis of the pressed-annealed W film at 40 μm from the interface



(Fig. 33) EBSD analysis of the pressed-annealed W film at $130\ \mu\text{m}$ from the interface



(Fig. 34) EBSD analysis of the pressed-annealed W film at 220 μm from the interface

Unit : μm	Bottom	Middle	Top
As-coated W	1.093	1.038	0.961
Vacuum-annealed W	1.114	1.122	1.105
Pressed-annealed W	0.980	1.030	1.027

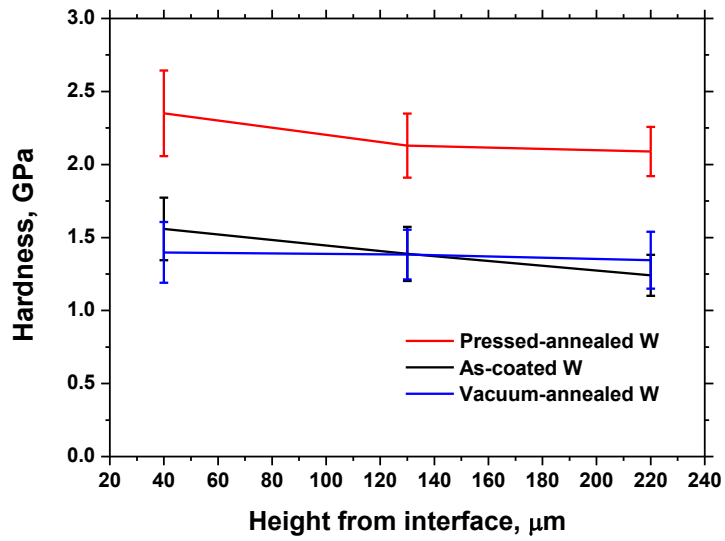
(Table 1) Grain size of the specimens

4.3 열처리 시편 비교 분석

4.3.1 미소 압입 시험 비교 분석

스플랫 간 결합력을 증가시키기 위한 열처리 과정 이후, 스플랫 바운더리를 포함한 경도를 측정하기 위해서 기본 시편과 같은 조건하에 미소 압입 시험을 진행하였다. 진공열처리 시편의 경우, 기판으로부터 $40\mu\text{m}$ 위치에서의 경도는 1.398 GPa (표준편차 0.207)이고, $130\mu\text{m}$ 위치에서의 경도는 1.383 GPa (표준편차 0.170)이며, $220\mu\text{m}$ 위치에서의 경도는 1.345 GPa (표준편차 0.194)이다. 압력 열처리 시편의 경우, 기판으로부터 $40\mu\text{m}$ 위치에서의 경도는 2.350 GPa (표준편차 0.292)이고, $130\mu\text{m}$ 위치에서의 경도는 2.129 GPa (표준편차 0.219)이며, $220\mu\text{m}$ 위치에서의 경도는 2.089 GPa (표준편차 0.168)이다.(그림 35)

진공 열처리 시편의 경우는 기본 시편과 크게 차이가 발생하지 않았다. 이에 반해 압력 열처리 시편은 경도가 약 0.7GPa 의 증가하였다. 이것은 스플랫 바운더리의 산화층 환원만으로는 스플랫 간 결합력이 증가하지 않음을 증명한다. 압력 하에 스플랫 간 빈 공간을 줄이는 방식이 결합력을 증가시킬 수 있는 방식임을 확인하였다.



(Fig. 35) The result of micro-indentation of the specimens

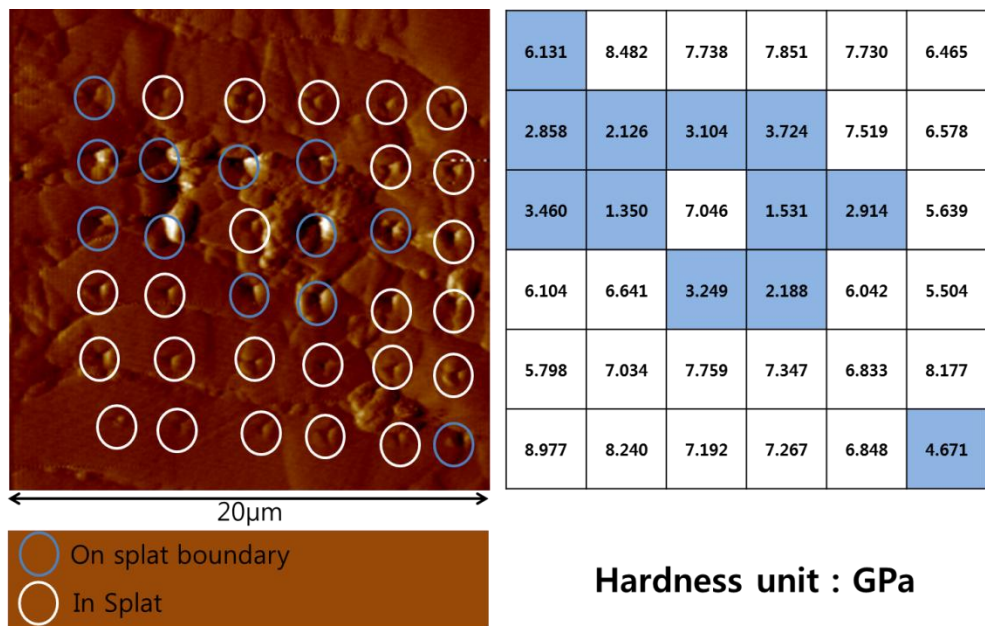
4.3.2 나노 압입 시험 비교 분석

나노 압입 시험을 통해 열처리 시편들의 나노 경도를 확인하고자, 기본 시편과 같은 조건 하에서 압입 시험을 진행하였다. 진공열처리 시편의 경우, 스플랫 내부의 나노 경도는 다음과 같다. 기관으로부터 $40\mu\text{m}$ 위치에서의 나노 경도는 7.117 GPa (표준편차 0.901)이고, $130\mu\text{m}$ 위치에서의 나노 경도는 8.058 GPa (표준편차 1.867)이며, $220\mu\text{m}$ 위치에서의 나노 경도는 8.587 GPa (표준편차 1.525)이다. 압력 열처리 시편의 경우, 스플랫 내부의 나노 경도는 다음과 같다. 기관으로부터 $40\mu\text{m}$ 위치에서의 나노 경도는 9.522 GPa (표준편차 1.454)이고, $130\mu\text{m}$ 위치에서의 나노 경도는 9.628 GPa (표준편차 1.558)이며, $220\mu\text{m}$ 위치에서의 나노 경도는 10.531 GPa (표준편차 1.460)이다.(그림 36-41)

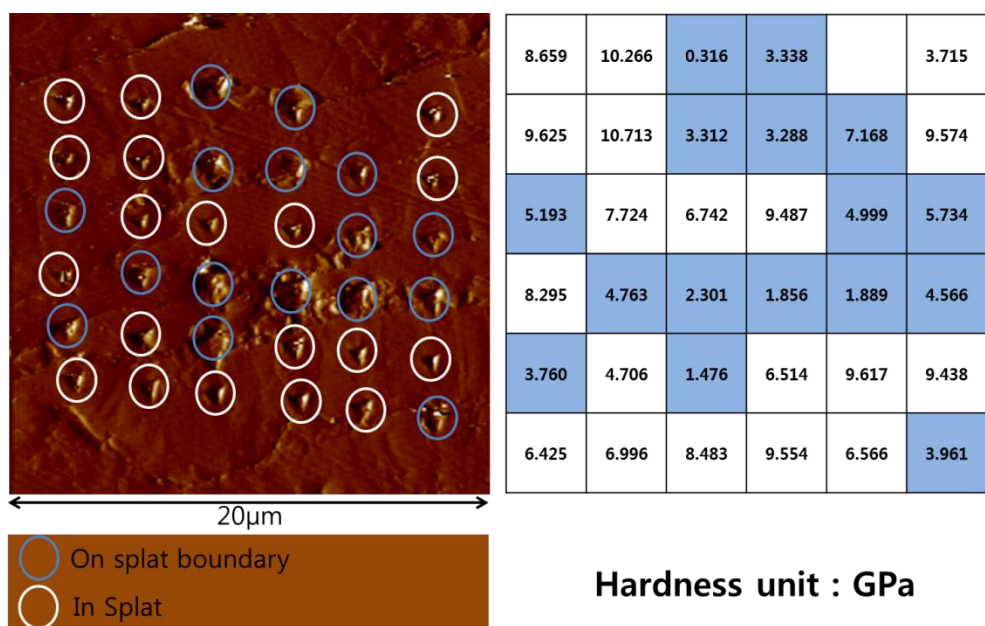
스플랫 바운더리 영역의 나노 경도는 다음과 같다. 진공 열처리 시편의 경우, 기관으로부터 $40\mu\text{m}$ 위치에서의 나노 경도는 3.109 GPa (표준편차 1.278)이고, $130\mu\text{m}$ 위치에서의 나노 경도는 3.620 GPa (표준편차 1.721)이며, $220\mu\text{m}$ 위치에서의 나노 경도는 5.181 GPa (표준편차 2.123)이다. 압력 열처리의 경우, 기관으로부터 $40\mu\text{m}$ 위치에서의 나노 경도는 7.346 GPa (표준편차 2.303)이고, $130\mu\text{m}$ 위치에서의 나노 경도는 7.859 GPa (표준편차 2.419)이며, $220\mu\text{m}$ 위치에서의 나노 경도는 7.193 GPa (표준편차 1.843)이다.(그림 36-41)

진공열처리 시편의 나노 경도의 경우, 열처리 효과에 의하여 스플랫

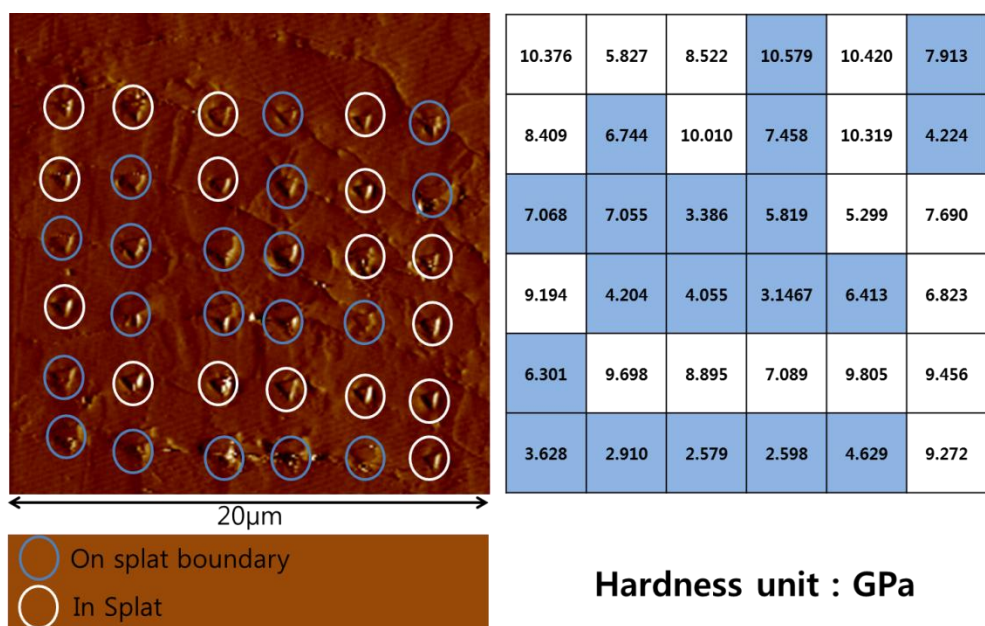
자체의 나노 경도가 작아진 것으로 생각된다. 이에 비해 압력 열처리의 경우, 압력 효과가 열처리 효과보다 커, 나노 경도가 증가한 것으로 사료된다. 스플랫 바운더리의 나노 경도 또한, 압력 열처리 시편의 경우, 크게 증가한 것으로 보인다. 즉, 스플랫 간 결합력이 증가한 것으로 볼 수 있다.(그림 42-43)



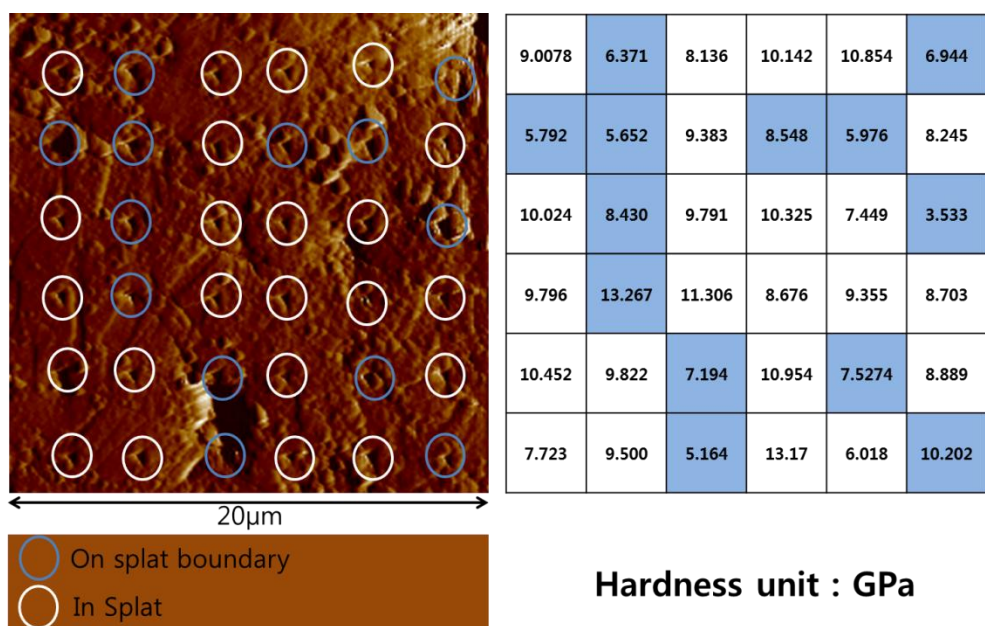
(Fig. 36) The result of nano-indentation of the vacuum-annealed W film at 40 μm from the interface



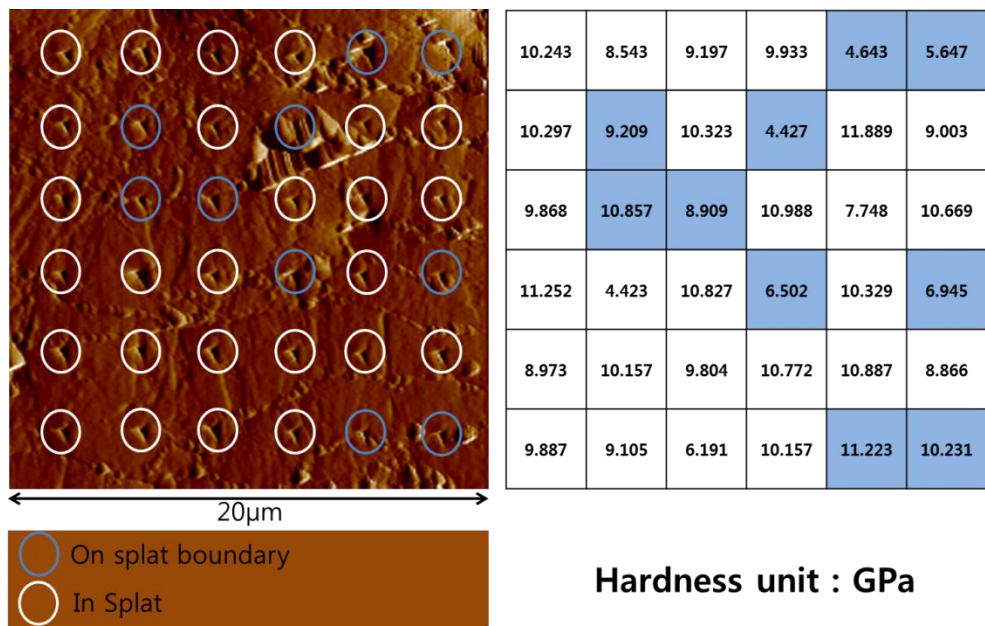
(Fig. 37) The result of nano-indentation of the vacuum-annealed W film at 130 μ m from the interface



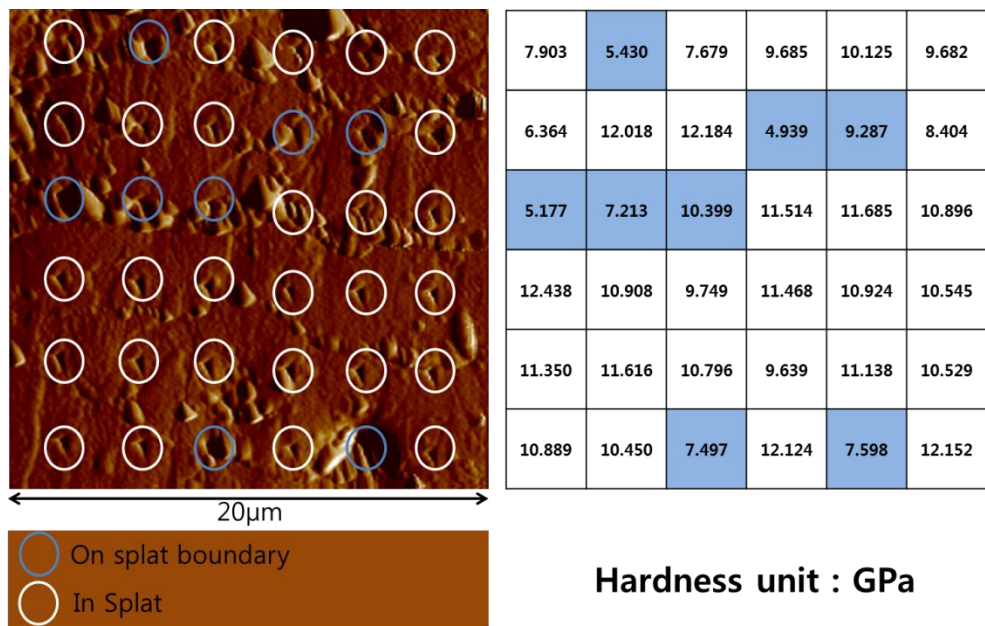
(Fig. 38) The result of nano-indentation of the vacuum-annealed W film at $220\mu\text{m}$ from the interface



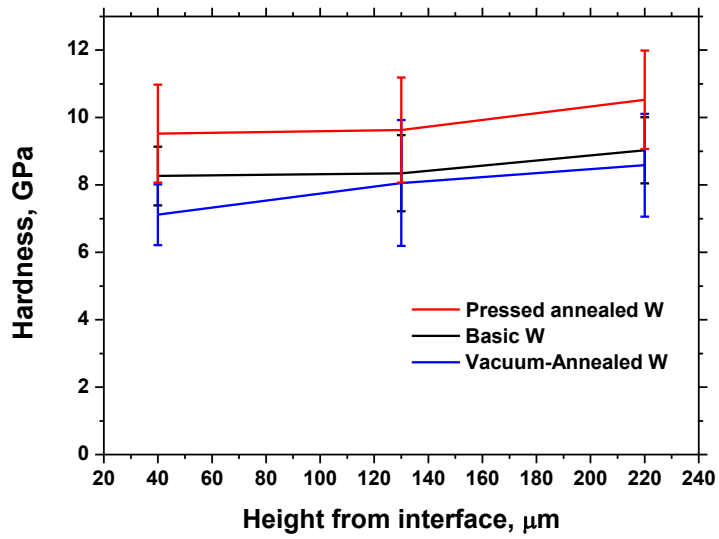
(Fig. 39) The result of nano-indentation of the pressed-annealed W film at $40\text{ }\mu\text{m}$ from the interface



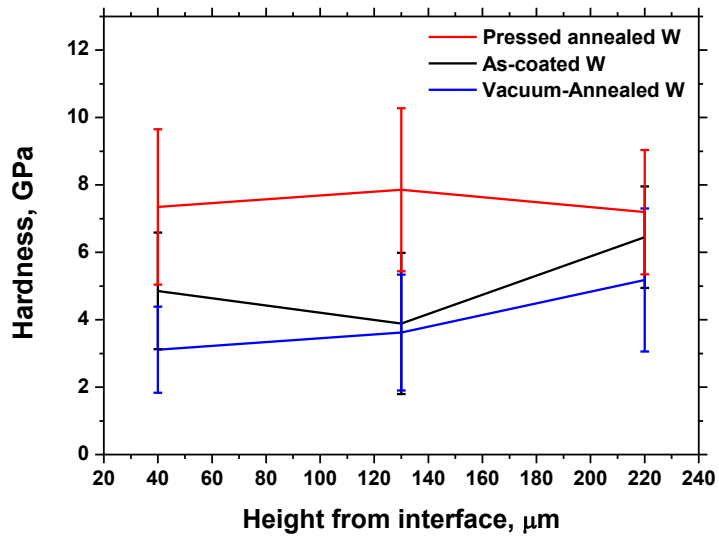
(Fig. 40) The result of nano-indentation of the pressed-annealed W film at $130\text{ }\mu\text{m}$ from the interface



(Fig. 41) The result of nano-indentation of the pressed-annealed W film at 220 μm from the interface



(Fig. 42) The result graph of nano-indentation of in-splat of the specimens



(Fig. 43) The result graph of nano-indentation of on-splat boundary of the specimens

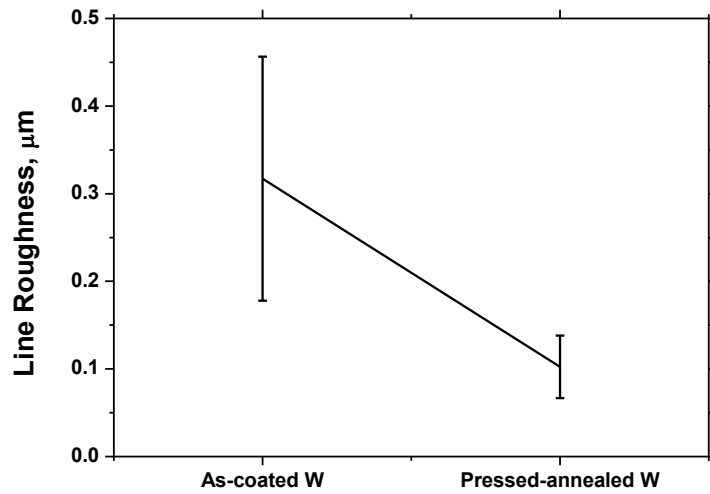
4.3.3 표면 거칠기 분석

미소 압입 시험 이후, 기본 시편의 압흔 근처의 스플랫 바운더리들이 균열이나 파괴가 되는 현상들이 관찰되었다. 이와 달리 압력 열처리 시편의 압흔 근처는 상대적으로 깨끗하게 관찰됨에 따라 이를 수치적으로 측정하고자, 공초점 현미경(Confocal Microscopy)을 이용하여 두 시편의 표면 거칠기(Roughness)를 확인하였다. 삼각형 형태 압흔의 변을 따라 거칠기를 측정한 결과는 (그림44-46)과 같다.

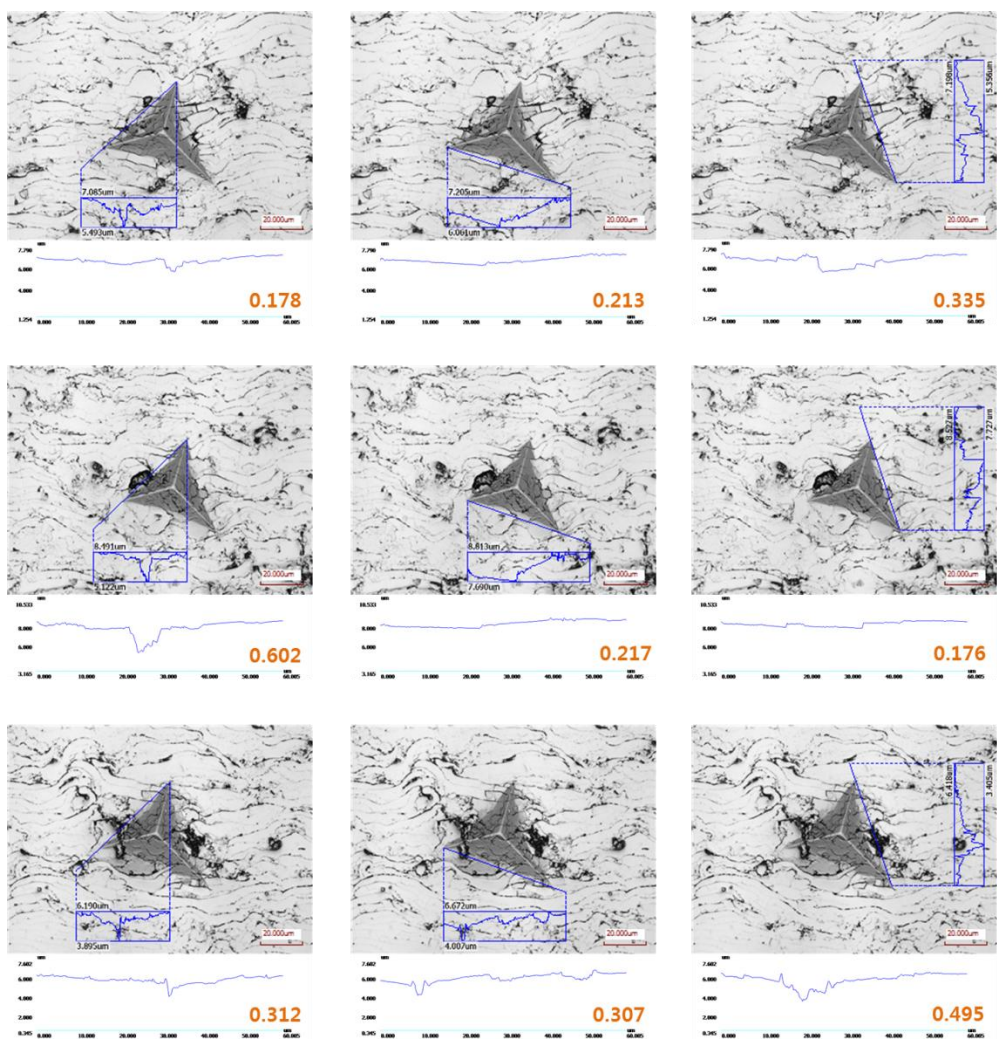
사용한 평균 거칠기 Ra는 표면의 평균 중앙선으로부터 구해지는 요철 편차의 절대값의 평균값으로, 시편의 길이를 L, 요철 편차를 y라고 하였을 때 다음과 같은 식으로 구할 수 있다.[38]

$$Ra = \frac{1}{L} \int_0^L |y| dx \quad (6)$$

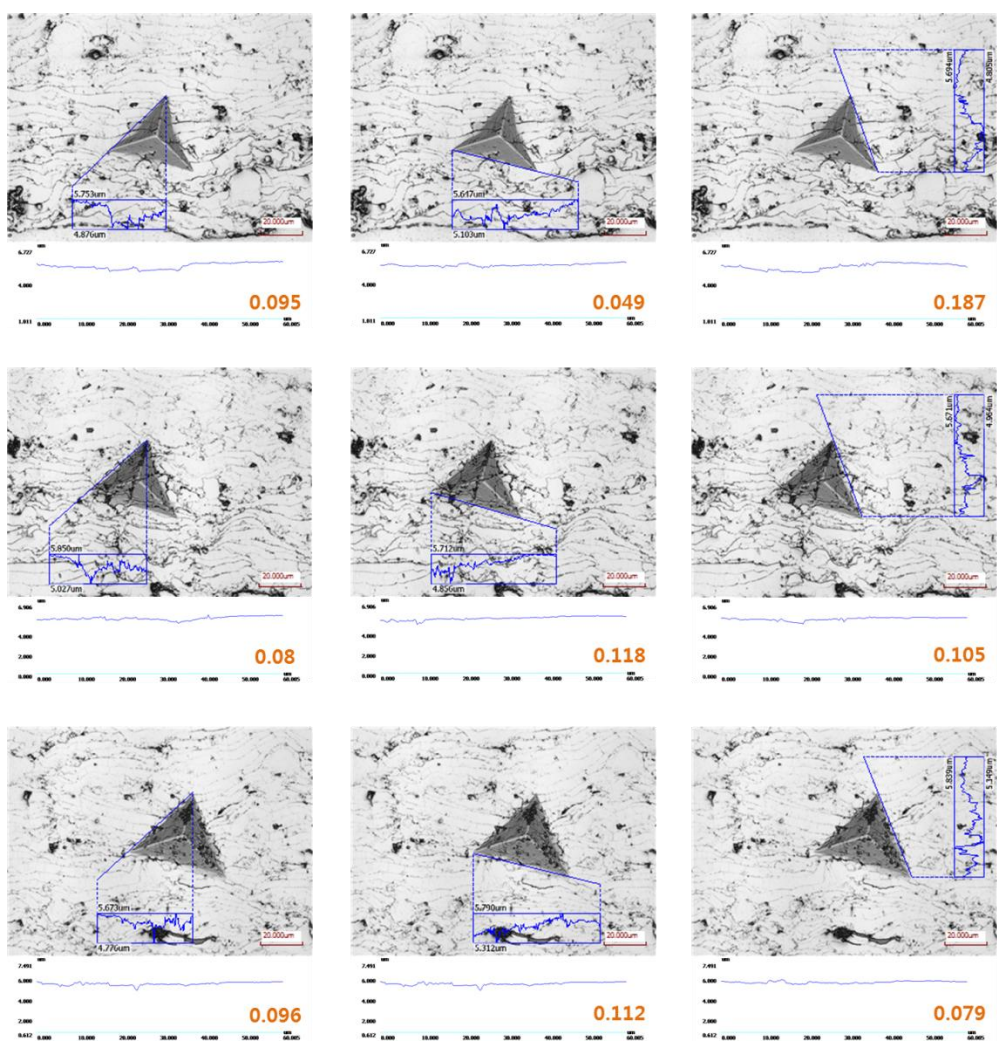
기본 시편의 평균 거칠기는 $0.317 \mu m$ (표준편차 0.139)이고, 압력하 열처리 시편의 평균 거칠기는 $0.102 \mu m$ (표준편차 0.036)이다. 스플랫 간 결합력이 낮으면 스플랫 바운더리가 균열로 작용해, 압입 시험 중, 표면에 요철이 생길 가능성이 높다는 것을 보여준다. 압력 열처리 과정이 상압 플라즈마 용사법으로 제작한 텅스텐 피막의 물성을 증가시킬 수 있다는 것을 거칠기 비교 결과를 통해 확인할 수 있다.



(Fig. 44) The result graph of the roughness of the as-coated W film & the pressed-annealed W film



(Fig. 45) Images of the roughness analysis of the indents of the as-coated W film by the Confocal microscopy



(Fig. 46) Images of the roughness analysis of the indents of the pressed-annealed W film by the Confocal microscopy

5. 결론

상압 플라즈마 용사법으로 제작된 핵융합로 대면재 텅스텐 피막은 내부의 스펙트럼 바운더리라는 유사 균열에 의하여 기계적 물성이 약해진다. 제작된 텅스텐 피막 단면의 경도가 스펙트럼 바운더리에 의해 텅스텐 블록의 경도보다 낮음을 미소 압입시험으로 측정하였고, 나노 압입시험을 통해 스펙트럼 내부와 스펙트럼 바운더리에서의 국부적 나노 경도를 측정하여, 스펙트럼 바운더리가 경도에 미치는 영향을 알게 되었다. 이에 텅스텐 피막의 경도를 증가시키기 위해 스펙트럼 간 결합력을 증가시키고자 진공 열처리와 압력 열처리를 하였다. 이후, 라만과 EBSD를 이용하여 피막의 미세구조를 관찰하였다. 그 결과, 각 시편들은 층상구조를 이루고 있었고, 분말이 기판에 닿은 후 급격한 냉각을 거치면서 우선방위를 형성하지 못한다는 것을 확인하였다. 라만 분석을 통해서, 기본 시편 내부의 스펙트럼 바운더리에 존재하는 산화층이 열처리를 통해 환원됨을 관찰하였다. 미소 압입 시험과 나노 압입 시험으로 각 열처리 시편의 경도를 측정한 결과, 진공 열처리 시편은 기본 시편과의 경도 차이가 없었고, 압력을 통한 스펙트럼 간 빈 공간을 줄이는 열처리가 스펙트럼 간 결합력을 증가시켜 경도가 커질 수 있음을 밝혀 내었다. 이러한 스펙트럼 간 결합력의 증가는 공초점 현미경을 통한 압흔 근처의 거칠기가 기본 시편보다 압력 열처리 시편에서 작은 것을 통하여도 확인할 수 있었다.

참고 문헌

- [1] G. McCracken, P. Stott, Fusion: The Energy of the Universe, Academic Press, 2005.
- [2] M. Ariola, A. Pironti, Magnetic Control of Tokamak Plasmas, Springer, 2008.
- [3] H. Sugai, Interuniversity Plasma Electronics, Ohmsha, Ltd., 2000.
- [4] C.M. Braams, P.E. Stott, Nuclear Fusion: Half a Century of Magnetic Confinement Fusion Research, Taylor & Francis, 2002.
- [5] R.A. Pitts, S. Carpentier, F. Escourbiac, T. Hirai, V. Komarov, A.S. Kukushkin, S. Lisgo, A. Loarte, M. Merola, R. Mitteau, A.R. Raffray, M. Shimada, P.C. Stangeby, J Nucl Mater, 415 (2011) S957–S964.
- [6] K. Krieger, H. Maier, R. Neu, A.U. Team, J Nucl Mater, 266 (1999) 207–216.
- [7] J. Wesson, Tokamaks, 4th ed., Oxford University Press, 2011.
- [8] P. Norajitra, S.I. Abdel-Khalik, L.M. Giancarli, T. Ihli, G. Janeschitz, S. Malang, I.V. Mazul, P. Sardain, Fusion Eng Des, 83 (2008) 893–902.
- [9] T. Hirai, K. Ezato, P. Majerus, Mater Trans, 46 (2005) 412–424.

- [10] R.A. Pitts, A. Kukushkin, A. Loarte, A. Martin, M. Merola, C.E. Kessel, V. Komarov, M. Shimada, *Phys Scripta*, T138 (2009).
- [11] B. Lipschultz, J.W. Coenen, H.S. Barnard, N.T. Howard, M.L. Reinke, D.G. Whyte, G.M. Wright, *Nucl Fusion*, 52 (2012).
- [12] J. Roth, E. Tsitrone, A. Loarte, T. Loarer, G. Counsell, R. Neu, V. Philipps, S. Brezinsek, M. Lehnen, P. Coad, C. Grisolia, K. Schmid, K. Krieger, A. Kallenbach, B. Lipschultz, R. Doerner, R. Causey, V. Alimov, W. Shu, O. Ogorodnikova, A. Kirschner, G. Federici, A. Kukushkin, E.P.T. Force, I.P. Team, F. Energy, I.S. DIV, *J Nucl Mater*, 390–91 (2009) 1–9.
- [13] S. Kim, Improvement of Tungsten Coating by Shroud Gas Injection in Plasma Spraying for Plasma Facing Components in Fusion Reactors, in: 에너지 시스템 공학부, Seoul National University, Republic of Korea, 2010.
- [14] M. Bisio, V. Branca, M. Di Marco, A. Federici, M. Grattarola, G. Gualco, P. Guarnone, U. Luconi, M. Merola, C. Ozzano, G. Pasquale, P. Poggi, S. Rizzo, F. Varone, *Fusion Eng Des*, 75–79 (2005) 277–283.
- [15] B.C. Odegard, C.H. Cadden, R.D. Watson, K.T. Slattey, *J Nucl Mater*, 258 (1998) 329–334.
- [16] P. Fauchais, *J Phys D Appl Phys*, 37 (2004) R86–R108.

- [17] T. Ohmura, K. Tsuzaki, *Materia Japan*, 46 (2007) 251–258.
- [18] W.C. Oliver, G.M. Pharr, *J Mater Res*, 7 (1992) 1564–1583.
- [19] A. Gouldstone, N. Chollacoop, M. Dao, J. Li, A.M. Minor, Y.L. Shen, *Acta Mater*, 55 (2007) 4015–4039.
- [20] ISO 14577, (2002).
- [21] Q. Tu, C. Chang, *Nanomed–Nanotechnol*, 8 (2012) 545–558.
- [22] V. Randle, O. Engler, *Introduction to Texture Analysis: Macrotexture, Microtexture and Orientation Mapping*, Gordon and Breach Science Publishers, 2000.
- [23] Oxford Instruments: INCA help contents.
- [24] P.V.C. Hough, US patent 3069654, the United States, 1962.
- [25] S.I. Wright, B.L. Adams, *Metall Trans A*, 23 (1992) 759–767.
- [26] A.J. Schwartz, M. Kumar, D.P. Field, B.L. Adams, *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2000.
- [27] H.R. Salimijazi, M. Raessi, J. Mostaghimi, T.W. Coyle, *Surf Coat Tech*, 201 (2007) 7924–7931.
- [28] G.–M. Chow, I.A. Ovid'ko, T. Tsakalakos, *Nanostructured Films and Coatings*, Kluser Academic Publishers, 1999.
- [29] R.S. Lima, B.R. Marple, *Surf Coat Tech*, 200 (2006) 3428–

3437.

[30] R. Dhiman, A.G. McDonald, S. Chandra, *Surf Coat Tech*, 201 (2007) 7789–7801.

[31] W.D. Nix, H.J. Gao, *J Mech Phys Solids*, 46 (1998) 411–425.

[32] C. Bigey, L. Hilaire, G. Maire, *J Catal*, 184 (1999) 406–420.

[33] H. Jianjun, L. xinjun, C. Jun, L. Ying, Q. Bing, J. Shishou, W. Xisheng, L. Guangnan, *J Nucl Mater*, 432 (2013) 16–19.

[34] J. Chen, B. Young, B. Uy, *J Struct Eng–Asce*, 132 (2006) 1948–1954.

[35] A. Cremonesi, D. Bersani, P.P. Lottici, G. Calestani, in: *INTERNATIONAL CONFERENCE ON RAMAN SPECTROSCOPY*, American Institute of Physics, 2010, pp. 593–594.

[36] K.J. Lethy, R.V. Kumar, S. Potdar, A.P. Detty, A.H. Bahna, V.P.M. Pillai, *Phys Scripta*, 80 (2009).

[37] X.Y. Jiang, S. Sampath, H. Herman, *Mat Sci Eng a–Struct*, 299 (2001) 235–240.

[38] J.–E. Ståhla, F. Schultheiss, S. Hägglund, *Procedia Engineering*, 19 (2001) 349–356.

Abstract

In recent years, with growing concern of energy depletion and environmental problems, nuclear fusion has been researched as an alternative energy source to solve the problems. This study is for measurement of hardness of the tungsten(W) film of the divertor that was required in Tokamak to remove the impurities and helium ash, and for finding the way of increase the property of W film. Air Plasma Spray method for producing the W film makes splat boundaries with an oxidation layer that are similar to semi-cracks. So, for the strengthening a binding force of splats, a vacuum-annealing of 800°C and 950 °C was conducted at 0.1 Torr. And the other method that is a pressed-annealing in an Ar atmosphere was conducted to strengthen it, too. The results of microindentation of the as-coated W film, the vacuum-annealed W film, and the pressed-annealed W film were 1.546GPa, 1.518GPa and 2.189GPa, respectively. From nano-indentation, it was measured that a nano-hardness on splat boundary of the specimens was smaller than that in splat of specimens. It says that splat boundaries affect the hardness of the W films. But the nano-hardness drop of the pressed-annealed W film was slighter than that of other specimens. By using EBSD, a mean grain size of specimens is about 1µm and a lamella & a columnar structure were found in microstructures of the specimens. Differences of the microstructures of the specimens were slight. Tungsten oxide peaks were only found at splat boundaries of the as-coated W film by Raman spectroscopy. Other specimens didn't have the tungsten oxide peaks at splat

boundaries. For measurement of roughness around the indents of micro-indentation, a confocal microscopy was used. The roughness of the as-coated W film was $0.317\mu\text{m}$, and that of the pressed-annealed W film was $0.102\mu\text{m}$. This result says that the unevenness from cracking splat boundaries during indenting decrease after the pressed-annealing. As a result, this study shows that the pressed-annealing helps the mechanical property, hardness, increased because of strengthening the binding force of splats by removing the tungsten oxide layer and empty space between splats.

Keywords : Divertor, Air Plasma Spray, Mechanical property, EBSD, Hardness, Nano-indentation, Micro-indentation, Tungsten Film, Pressed-annealing

Student number : 2011-20644